ORSAY
N° d'ordre : 1671

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THESE

PRESENTEE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michèle FOËX

SUJET : GREFFAGE RADIOCHIMIQUE DE MONOMERES VINYLIQUES SUR LA NITROCELLULOSE

SOUTENUE LE 9 Juin 1976 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. M. MAGAT PRESIDENT

Mmes R. MARX

A.M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR

MM. A. CHAPIRO

A. GUYOT

A. DAVENAS

ORSAY, 1976

ORSAY
N° d'ordre : 1671

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THESE

PRESENTEE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michèle FOËX

SUJET : GREFFAGE RADIOCHIMIQUE DE MONOMERES VINYLIQUES SUR LA NITROCELLULOSE

SOUTENUE LE 9 Juin 1976 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. M. MAGAT — PRESIDENT

Mmes R. MARX

A.M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR

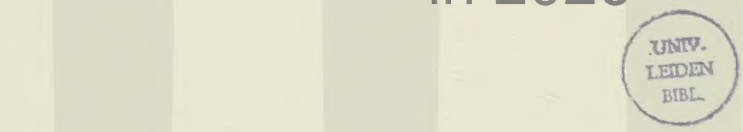
MM. A. CHAPIRO

A. GUYOT

A. DAVENAS

ORSAY, 1976

Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41548114_0039

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire sous Rayonnement du C.N.R.S. à Bellevue, dirigé par Monsieur Adolphe CHAPIRO, Directeur de Recherche au C.N.R.S.

Je remercie respectueusement Monsieur Michel MAGAT, Professeur à l'Université de PARIS-SUD, de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Madame Rose MARX, Professeur à l'Université de PARIS-SUD, a accepté d'examiner cette thèse. Je lui adresse mes très respectueux remerciements.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur CHAPIRO qui m'a accueillie au Laboratoire et qui m'a généreusement prodigué ses conseils et son aide scientifique tout au long de ce travail.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma reconnaissance à Monsieur Alain GUYOT, Directeur de Recherche au C.N.R.S. pour la bienveillante sollicitude qu'il a toujours montrée à mon égard en tant que parrain C.N.R.S. et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de faire partie de mon jury.

Que Monsieur Alain DAVENAS, Ingénieur principal de l'Armement, du Centre de Recherches du Bouchet de la Société Nationale des Poudres et Explosifs soit remercié pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

J'aimerais que Madame Anna-Maria JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, Maître de Recherche au C.N.R.S., trouve ici l'expression de mes très vifs remerciements pour l'intérêt constant avec lequel elle a suivi ce travail qui doit beaucoup à son soutien amical et quotidien.

Le lecteur remarquera tout ce que je dois, tant sur le plan expérimental que théorique, à de nombreuses personnes dont les noms sont cités dans le texte de ma thèse. Qu'elles trouvent, ici, l'expression de mes très vifs remerciements.

Je ne saurais oublier ce que je dois à la Société Nationale des Poudres et Explosifs pour son aide financière et technique.

Quant à mes camarades du Laboratoire, je les remercie pour l'atmosphère à la fois studieuse et détendue qu'ils savent y faire régner. Je tiens à remercier tout particulièrement, Messieurs Jean NAUD, Christian MICHOT et Jean MILLEQUANT pour leur aide amicale.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement, Madame Françoise DOUVILLE qui a obligeamment assuré la présentation dactylographiée de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION		1
CHAPITRE I - GENERALITES		3
I. 1.	CARACTERES CINETIQUES DU GREFFAGE RADIOCHIMIQUE	3
I. 1.1.	Effet de gel	5
I. 1.2.	Effets de diffusion	6
I. 1.3.	Effets des additifs	7
I. 1.4.	Réactions de transfert de chaîne	8
I. 1.5.	Séparation de phase	9
I. 2.	DIFFUSION DANS LES POLYMERES	9
I. 3.	LA NITROCELLULOSE	11
CHAPITRE II - CONDITIONS EXPERIMENTALES		15
II. 1.	CARACTERISTIQUES DU POLYMERE UTILISE	15
II. 2.	MISE EN FORME DES FILMS	16
II. 3.	PURIFICATION DES PRODUITS UTILISES	17
II. 4.	CONDITIONS D'IRRADIATION	17
II. 5.	SYSTEME NITROCELLULOSE-ACETATE DE VINYLE	18
II. 5.1.	Conduite des expériences de greffage	18
II. 5.2.	Homopolymérisation de l'acétate de vinyle	19
II. 5.3.	Séparation des produits	19
II. 5.3.1.	Extraction sélective	19
II. 5.3.2.	Précipitation fractionnée par le couple acétone-chloroforme	20
II. 6.	SYSTEME NITROCELLULOSE-STYRENE	20
II. 6.1.	Gonflement des films de nitrocellulose	20
II. 6.2.	Conduite des expériences de greffage	21
II. 6.2.1.	Conditionnement des ampoules avant irradiation	21
II. 6.2.2.	Détermination du taux de greffage	22
II. 6.2.3.	Détermination du taux d'homopolymérisation dans l'excès mélange réactionnel	23

II. 6.3.	Séparation des produits de la réaction	23
II. 6.3.1.	Extraction par le méthanol	23
II. 6.3.2.	Extraction par le chloroforme	24
II. 6.3.3.	Extraction par le toluène	24
II. 7.	ANALYSE DES POLYMERES	24
II. 7.1.	Spectroscopie infra-rouge	24
II. 7.2.	Viscosimétrie	25
II. 7.3.	Analyse thermique différentielle	29
CHAPITRE III -	SYSTEME NITROCELLULOSE-ACETATE DE VINYLE RESULTATS	31
III. 1.	POLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE EN PRESENCE DE NITROCELLULOSE	31
III. 1.1.	Influence du temps d'irradiation	31
III. 1.2.	Influence de la concentration initiale en nitrocellulose	31
III. 1.3.	Influence du débit de dose	33
III. 1.4.	Influence de la température d'irradiation	33
III. 1.5.	Séparation des polymères	37
III. 1.5.1.	Extraction sélective par le chloroforme	39
III. 1.5.2.	Précipitation fractionnée par le couple acétone-chloroforme	39
III. 2.	POLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE EN PRESENCE DE NITRATE D'ISOAMYLE	49
III. 2.1.	Influence du temps d'irradiation et de la concentration en nitrate d'isoamyle	50
III. 2.2.	Détermination des masses moléculaires du poly(acétate de vinyle)	53
III. 2.2.1.	Masses moléculaires du poly(acétate de vinyle) obtenu par irradiation du monomère pur	53
III. 2.2.2.	Masses moléculaires du poly(acétate de vinyle) obtenu par irradiation de mélange renfermant du nitrate d'isoamyle	55
III. 2.3.	Discussion	58
III. 3.	ETUDE DES PROPRIETES DES COPOLYMERES GREFFES NITROCELLULOSE-POLY(ACETATE DE VINYLE)	62

III. 3.1.	Limites de solubilité	62
III. 3.2.	Transition vitreuse	64
CHAPITRE IV -	SYSTEME NITROCELLULOSE-STYRENE RESULTATS	67
IV. 1.	GREFFAGE DE LA NITROCELLULOSE PAR LE STYRENE	67
IV. 2.	GONFLEMENT DE LA NITROCELLULOSE DANS LES MELANGES STYRENE-METHANOL	71
IV. 2.1.	Influence de la concentration de méthanol dans les mélanges gonflants	71
IV. 2.2.	Influence de l'épaisseur du film de nitrocellulose	72
IV. 2.3.	Influence de la température de gonflement	74
IV. 2.4.	Détermination de la composition du mélange styrène-méthanol dans le film gonflé	77
IV. 2.5.	Discussion	77
IV. 3.	Réaction thermique	78
IV. 3.1.	Greffage thermique	78
IV. 3.2.	Homopolymérisation thermique	78
IV. 4.	GREFFAGE RADIOCHIMIQUE	81
IV. 4.1.	Influence du temps d'irradiation et du débit de dose	81
IV. 4.2.	Influence de la température d'irradiation	81
IV. 4.3.	Evolution de la réaction de greffage aux conversions élevées	89
IV. 4.3.1.	Influence de l'épaisseur des films de nitrocellulose	92
IV. 4.3.2.	Influence de la température d'irradiation sur l'évolution de la réaction de greffage aux conversions élevées	92
IV. 5.	HOMOPOLYMERISATION RADIOCHIMIQUE DU STYRENE DANS L'EXCES DE MELANGE REACTIONNEL	95
IV. 6.	CARACTERISATION DES PRODUITS DE LA REACTION	99
IV. 6.1.	Gonflement des films greffés	99
IV. 6.2.	Fractionnement des films greffés	102

IV. 6.2.1.	Extraction sélective par le méthanol	102
IV. 6.2.2.	Extraction par le chloroforme	104
IV. 6.2.3.	Extraction par le toluène	107
IV. 6.3.	Détermination du rendement radiochimique d'amorçage de l'homopolymérisation	108
IV. 7.	ETUDES DES PROPRIETES DES COPOLYMERES GREFFES NITROCELLULOSE-POLYSTYRENE	109
IV. 7.1.	Limites de solubilité	109
IV. 7.2.	Transitions vitreuses	110
CHAPITRE V -	DISCUSSION	113
V. 1.	CINETIQUE DE POLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE EN PRESENCE DE NITROCELLULOSE	114
V. 2.	CINETIQUE DU GREFFAGE DU STYRENE SUR LA NITROCELLULOSE	117
V. 2.1.	Evolution de la réaction de greffage aux conversions élevées	118
V. 2.2.	Réactions thermiques	121
V. 2.3.	Contribution de la réaction thermique à la réaction radiochimique	126
V. 2.3.1.	Cas du greffage	127
V. 2.3.2.	Cas de l'homopolymérisation	128
V. 2.3.3.	Comparaison des vitesses de greffage et d'homopolymérisation radiochimique	128
V. 3.	PROPRIETES DES COPOLYMERES GREFFES	130
V. 3.1.	Solubilité	130
V. 3.2.	Transition vitreuse	134
CONCLUSION		137
BIBLIOGRAPHIE		

INTRODUCTION

Notre travail avait pour but d'effectuer la synthèse et la caractérisation de copolymères greffés nitrocellulose-polymères vinyliques.

De très nombreuses méthodes ont été proposées pour la préparation des copolymères greffés. L'article de CERESA (1) dans "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" et le livre de BATTAERD et TREGAR (2) sont les mises au point les plus complètes et les plus récentes sur le sujet. Parmi ces différentes méthodes, l'utilisation des rayonnements ionisants a été particulièrement étudiée ; le rayonnement ionisant permet en effet d'introduire des sites actifs ioniques ou radicalaires dans des structures extrêmement peu réactives du point de vue de la chimie classique, tel le polytetrafluoroéthylène. En outre, l'utilisation du rayonnement ionisant permet de greffer sur des articles préformés.

Nous avons utilisé pour le présent travail, l'une des quatre méthodes principales de greffage radiochimique, définies dans l'ouvrage de CHAPIRO (3) : la méthode de greffage radiochimique directe qui consiste en l'irradiation simultanée, en absence d'oxygène, d'un polymère et du monomère à greffer.

Les monomères choisis pour le greffage sur la nitrocellulose sont l'acétate de vinyle et le styrène.

L'acétate de vinyle a été choisi en raison de la compatibilité de la nitrocellulose et du poly(acétate de vinyle). La réaction de greffage est effectuée en phase homogène, l'acétate de vinyle étant solvant de la nitrocellulose. Etant donné la réactivité élevée du radical acétate de vinyle, nous avons été conduit à nous intéresser aux réactions de transfert pouvant se produire au cours de la réaction.

Le choix du styrène a été déterminé par le faible

rendement radiochimique de ce monomère ; il est connu, en effet, que le greffage est favorisé par rapport à l'homopolymérisation lorsque le rendement radicalaire du polymère est supérieur à celui du monomère. La réaction est conduite en phase hétérogène (film gonflé dans un excès de mélange réactionnel), ce qui nous a amené à nous intéresser à la diffusion de ce mélange dans le polymère.

Dans ce qui suit, nous exposerons successivement les différents aspects de notre travail. Nous rappellerons tout d'abord quelques éléments de cinétique de greffage et de diffusion dans les polymères (Chapitre I), nous décrirons ensuite nos conditions expérimentales (Chapitre II). Puis, nous présenterons nos résultats sur le système nitrocellulose-acétate de vinyle (Chapitre III) et sur le système nitrocellulose-styrène (Chapitre IV). Enfin, la discussion de ces résultats sera faite dans le chapitre V.

CHAPITRE I

GENERALITES

En principe, le schéma de la polymérisation radicalaire classique devrait être applicable au greffage radiochimique puisque la réaction implique la polymérisation d'un monomère amorcée par un macroradical. En fait, à cause des conditions particulières où s'effectue la réaction dans la plupart des cas, de nombreux facteurs peuvent compliquer le schéma cinétique classique.

Dans ce qui suit, nous examinerons brièvement quelques éléments de la cinétique de greffage, en insistant particulièrement sur les points dont nous aurons besoin par la suite.

I.1. CARACTERES CINETIQUES DU GREFFAGE RADIOCHIMIQUE

La polymérisation radicalaire classique est une réaction en chaîne comportant les étapes d'amorçage, de propagation et de terminaison. En admettant l'hypothèse de l'état stationnaire pour les radicaux ($M_n^{\cdot}$) et en supposant que les réactions de terminaison sont bimoléculaires, la vitesse de polymérisation est donnée par l'expression bien connue :

$$V = k_p \, k_t^{-1/2} \, V_a^{1/2} \, (M) \qquad (1)$$

où (M) est la concentration du monomère, V_a la vitesse d'amorçage, k_p et k_t les constantes de vitesse de propagation et de terminaison.

Lorsque la polymérisation est amorcée radiochimiquement, la vitesse d'amorçage est donnée par :

$$V_a = \phi_M \, I \, (M) \qquad (2)$$

où ϕ_M est le rendement radicalaire de monomère et I le débit de dose.

Comme l'absorption des radiations ionisantes est un processus purement électronique, toute substance présente dans le milieu est radiolysée et participe à la réaction d'amorçage. Si le rendement radicalaire de cette substance est très différent de celui du monomère, la vitesse d'amorçage peut être très fortement affectée :

$$V_a = f\left[\phi_M(M), \phi_X(X)\right] I \qquad (3)$$

où ϕ_X et (X) sont respectivement le rendement radicalaire et la concentration de la substance X. Lorsqu'il n'y a pas de complications comme, par exemple, le processus de transfert d'énergie entre le monomère et l'additif, la vitesse est donnée par une relation linéaire :

$$V_a = \left[\phi_M(M) + \phi_X(X)\right] I \qquad (4)$$

Le greffage radiochimique direct implique l'irradiation d'un système binaire : le polymère P et le monomère M

$$P \rightsquigarrow 2\,P^{\cdot} \text{ ou } P^{\cdot} + R^{\cdot} \qquad \phi_P I(P) \qquad (5)$$

$$M \rightsquigarrow M^{\cdot} \qquad \phi_M I(M) \qquad (6)$$

Les macroradicaux $P^{\cdot}$ amorcent la polymérisation du monomère M et donnent naissance au copolymère greffé tandis que les petits radicaux $R^{\cdot}$ et $M^{\cdot}$ conduiront à la formation de l'homopolymère, il apparaît donc que le rendement du greffage est favorisé lorsque la radiolyse du monomère est minimisée, c'est-à-dire quand :

$$\phi_P \gg \phi_M$$

ou quand : $(P) \gg (M)$

La vitesse de greffage est donnée par :

$$V_g = k_p\, k_t^{-1/2} \left[\phi_P(P)\right]^{1/2} I^{1/2} (M) \qquad (7)$$

La réaction est d'ordre 0,5 par rapport au débit de dose et à la concentration du polymère et d'ordre 1 par rapport à la concentration du monomère à greffer.

Le greffage peut être effectué en phase homogène ou en phase hétérogène. Le greffage en phase homogène exige que l'on dispose d'un solvant commun pour le polymère de départ, le copolymère greffé et l'homopolymère formés. La solution initialement homogène, cesse généralement de l'être dès qu'un peu de greffé est formé et la cinétique de greffage est extrêmement compliquée. Ainsi, l'irradiation d'une solution homogène de polyisobutylène de faible masse moléculaire dans le styrène, s'accompagne d'une séparation de phase dès qu'un peu de polystyrène est formé en raison de l'incompatibilité des polymères (4).

Paradoxalement, le greffage en phase hétérogène est souvent plus simple. Dans ce cas, le polymère de départ, à l'état solide, est plongé dans un excès de monomère. Celui-ci diffuse dans la masse de l'échantillon et la réaction se déroule dans le polymère gonflé. A la fin de la réaction, on sépare aisément l'échantillon du polymère qui s'est formé dans le monomère en excès.

Dans la méthode radiochimique directe, la dose détermine le nombre de greffons tandis que le débit de dose détermine la longueur des branches greffées. Cependant, plusieurs types de complications peuvent se présenter.

I.1.1. Effet de gel

Etant donné que le greffage se déroule toujours au sein d'un polymère, le système initial est très visqueux, ce qui favorise l'apparition de l'effet de gel. Cet effet se tra-

duit par une accélération de la réaction dès qu'une conversion critique est atteinte, en raison d'un ralentissement de la terminaison, lié à la faible mobilité des chaînes croissantes. L'effet de gel a été particulièrement étudié dans le cas de la polymérisation du méthacrylate de méthyle (5, 6) et de l'acétate de vinyle (7, 8). Dans le cas du greffage, l'effet de gel se manifeste dans la plupart des cas. Citons le greffage du méthacrylate de méthyle sur le poly(chlorure de vinyle) (9) et du styrène sur le polytetrafluoroéthylène et sur le poly(chlorure de vinyle) (10, 11).

Il en résulte que, lorsque l'ordre d'une réaction de greffage par rapport à la vitesse d'amorçage (le débit de dose pour le greffage radiochimique direct), est égal à 0,5, on doit soupçonner l'existence de phénomènes de compensation.

I.1.2. Effets de diffusion

Dans le greffage en milieu hétérogène, le renouvellement du monomère consommé par la polymérisation, se fait par diffusion, dans le solide, du monomère de la phase extérieure. Si la vitesse de diffusion est plus petite que la vitesse de polymérisation, la réaction sera en fait contrôlée par cette diffusion ; les produits obtenus ne seront plus homogènes et le greffage peut même être limité à une couche superficielle, comme dans le cas du système polytetrafluoroéthylène-styrène pour lequel le taux de greffage tend vers 0 quand on augmente le débit de dose (10). Par contre, aux faibles débits de dose, le greffage est homogène dans toute la masse ; la vitesse de greffage étant, alors, plus faible que la vitesse de diffusion, le greffage n'est plus alors contrôlé par le renouvellement du monomère. L'épaisseur du film de polymère est un paramètre important pour de tels systèmes : plus le film sera fin, plus le débit de dose pour lequel la diffusion du monomère contrôlera la réaction sera élevé. ODIAN et KRUSE (12) ont proposé une analyse mathématique de l'influence de la diffusion sur le greffage et donné une équation liant la vitesse de greffage, l'épaisseur du film et la vitesse d'amor-

çage. Les équations proposées ont été vérifiées expérimentalement par le greffage de mélanges styrène-acrylonitrile sur le polyéthylène.

I. 1.3. Effets des additifs

L'addition de diverses substances peut affecter notablement la cinétique de greffage.

L'effet de gel peut être diminué ou accru, suivant que la substance est un solvant ou un précipitant du polymère. ODIAN et coll. (13 - 16) ont montré pour divers mélanges polymère-styrène-méthanol que le méthanol accélérait le greffage. Ces auteurs ont attribué l'accélération de la réaction à un effet de gel dû à la précipitation des chaînes croissantes de polystyrène dans le méthanol.

L'influence des solvants sur la diffusion est très complexe. Un bon solvant favorisera la diffusion du monomère. Il en est ainsi dans le greffage de la N-vinylpyrrolidone sur le Nylon 6-6 où l'eau favorise le greffage (17). De même, l'utilisation de l'eau, solvant du poly(acide acrylique) a rendu possible le greffage de ce monomère dans la masse du polytetrafluoroéthylène (18). Par contre, un précipitant du polymère réduira la solubilité de celui-ci dans le polymère. Ainsi, il a été possible de greffer l'acrylonitrile sur des films de polystyrène en utilisant des mélanges acrylonitrile-méthanol (19).

Le gonflement d'un film de polymère étant un équilibre thermodynamique entre le polymère et le mélange monomère-solvant, le solvant peut diminuer la concentration du monomère dans le polymère, et, par conséquent, la vitesse de greffage (14).

Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, la vitesse d'amorçage, dans le cas du greffage radiochimique direct, peut être également affectée par la présence d'un solvant, soit par des réactions de transfert d'énergie soit par une action indirecte si la radiolyse du solvant donne naissance à des radicaux actifs ($OH^{\cdot}$ par exemple), capables d'arracher un hydrogène au polymère.

Enfin, la présence d'un additif peut donner lieu à des réactions de transfert de chaîne.

I.1.4. Réactions de transfert de chaîne

Les réactions de transfert de chaîne sont des processus importants pour toutes les réactions de greffage.

Si le monomère, ou tout autre substance présente dans le milieu, possède une constante de transfert élevée, il se formera une quantité supplémentaire d'homopolymère selon les réactions :

$$P\,M_n^{\cdot} + SX \longrightarrow P\,M_nX + S^{\cdot}$$

$$S^{\cdot} + nM \longrightarrow S\,M_n^{\cdot}$$

SX étant le monomère ou toute autre substance et X l'atome le plus mobile de SX. Ces réactions conduisent à une diminution du rendement du greffage.

D'autre part, si le transfert de chaîne se fait vers le polymère, chaque macroradical initial pourra donner naissance à plusieurs chaînes greffées. Ce processus, qui diminue la longueur des greffons, n'affecte pas le taux de greffage. Par contre, le transfert d'une chaîne croissante vers le polymère tronc augmente le rendement de greffage, et, dans certains cas, cela peut constituer une méthode de greffage. SMETS et CLAESEN (20) ont préparé des copolymères greffés poly(méthacrylate de méthyle)-acétate de vinyle ou chlorure de vinyle ou styrène ou p-chlorostyrène et polystyrène-méthacrylate de méthyle par réaction de transfert de chaîne entre un radical chaîne croissante et le polymère. HAYES (21) a montré que les constantes de transfert vers le polymère diminuaient du chlorure de vinyle, à l'acétate de vinyle et au styrène. Il a également montré que, pour un même monomère, la constante de transfert au polymère diminuait du poly(chlorure de vinyle) au polyacrylonitrile et au polystyrène.

Notons, enfin, que dans le greffage de l'acétate de

vinyle sur le polytetrafluoroéthylène, RESTAINO et REEDS (22) ont trouvé une diminution des vitesses de greffage et d'homopolymérisation ainsi qu'une diminution des masses moléculaires de l'homopolymère lorsque la réaction est effectuée en présence de petites quantités de tetrachlorure de carbone. Cet effet est à attribuer à une réaction de transfert désactivant où le radical formé par transfert n'est pas suffisamment réactif pour continuer la propagation de la chaîne croissante.

I.1.5. Séparation de phase

Si le système initial est composé d'une solution homogène du polymère dans le monomère, la cinétique de greffage doit être en principe plus simple et, notamment, l'influence de la diffusion peut être moins importante. Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, l'incompatibilité des polymères peut compliquer le schéma cinétique. Il en est ainsi dans le greffage du styrène sur le polyisobutylène (4) où il y a séparation de phase au cours de l'irradiation, provoquant la coalescence des chaînes croissantes (spécialement les radicaux homopolymères) et augmentant ainsi la vitesse de terminaison. Pour les concentrations élevées en polyisobutylène, où les vitesses de terminaisons sont plus faibles étant donné la viscosité élevée du milieu, on observe effectivement une accélération du greffage et de l'homopolymérisation. Des résultats analogues sont observés au cours du greffage en solution du méthacrylate de méthyle sur le poly(acétate de vinyle) (23). Aux faibles concentrations en poly(acétate de vinyle), concentrations $\leq$ 2,5 moles % de poly(acétate de vinyle) la vitesse de polymérisation du méthacrylate de méthyle est inférieure à celle du monomère pur ; ceci est dû à l'enroulement des chaînes de poly(acétate de vinyle) qui diminue la vitesse de diffusion du monomère vers les radicaux du polymère. Aux concentrations plus élevées, la polymérisation du méthacrylate de méthyle devient plus rapide.

I.2. DIFFUSION DANS LES POLYMERES (24)

Comme il a été indiqué dans le paragraphe précédent

les phénomènes de diffusion sont des processus importants pour les réactions de greffage. On entend habituellement par diffusion, la dissipation d'un gradient de concentration par transport moléculaire sans qu'intervienne un flux de masse provoqué par des forces extérieures.

Les théories mathématiques de la diffusion dans les substances isotropes reposent sur l'hypothèse que le flux de la substance diffusante à travers une section est proportionnelle au gradient de concentration mesuré perpendiculairement à la section.

$$F = - \mathcal{D} \frac{\partial C}{\partial x} \qquad (1)$$

où F est le flux par unité de section, C la concentration de la substance qui diffuse, x la coordonnée d'espace mesuré perpendiculairement à la section et $\mathcal{D}$ le coefficient de diffusion. Les dimensions de $\mathcal{D}$ sont $(\text{longueur})^2\ (\text{temps})^{-1}$.

Lorsque la diffusion est linéaire, la conservation de la matière permet d'écrire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial F}{\partial x} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (2)$$

Les équations (1) et (2) ci-dessus ont été postulées par FICK.

L'absorption idéale (ou fickienne) suppose que :

- dès que le film de polymère est exposé à la substance diffusante, la concentration de la couche superficielle est immédiatement identique à la concentration à l'équilibre ;
- le coefficient de diffusion $\mathcal{D}$ est constant ou n'est fonction que de C ;
- la partie initiale des courbes d'absorption suit la loi :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi} \left[\frac{\mathcal{D} t}{\ell^2} \right]^{1/2}$$

ce qui justifie la représentation sous la forme réduite (M_t/M_∞ en fonction de $t^{1/2}\ell^{-1}$) des courbes d'absorption. M_t est la quantité de diffusant absorbée au temps t, M_∞ la concentration maximum à l'équilibre et ℓ l'épaisseur du film de polymère.

Les caractéristiques des courbes d'absorption fickienne sont les suivantes :

- les courbes d'absorption réduites (ou de désorption) sont linéaires dans leur partie initiale qui peut représenter 60 % de l'absorption maximum ;

- les courbes d'absorption réduites pour différentes épaisseurs sont superposables ;

- la courbe d'absorption réduite est toujours au-dessus de la courbe de désorption correspondante si $\mathcal{D}$ est une fonction croissante de C. Les deux courbes sont confondues si $\mathcal{D}$ est constant.

Les processus d'absorption ayant un comportement fickien sont généralement observés pour tous les systèmes polymère-diffusant au-dessus du point de transition vitreuse T_v des polymères. Les déviations par rapport à ces processus, qualifiées d'anomalies non fickiennes, sont observées quand la diffusion est étudiée à des températures inférieures à la température de transition vitreuse du système.

I.3. LA NITROCELLULOSE

Les nitrocelluloses ou nitrates de cellulose sont les plus anciens dérivés connus de la cellulose. Ce sont des esters nitriques obtenus notamment par action des mélanges sulfonitriques sur la cellulose selon la réaction :

$$ROH + O_2N - OH \longrightarrow RONO_2 + H_2O$$

La réaction a lieu en phase hétérogène par action des bains nitrants sur la fibre cellulosique.

Pour les nitrocelluloses industrielles, le degré de

substitution DS est une caractéristique chimique importante. Le degré de substitution est le nombre de fonctions alcool estérifiées par groupement anhydroglucose. Il peut varier de 0 à 3. En pratique, on utilise le plus souvent le taux d'azote exprimé en poids de nitrocellulose sèche. Nous donnons dans le tableau I les taux d'azote et les masses moléculaires élémentaires des différentes nitrocelluloses.

Tableau I

Taux d'azote et masses moléculaires élémentaires des différentes nitrocelluloses

	Cellulose	Mononitrate de cellulose	Dinitrate de cellulose	Trinitrate de cellulose
Degré de substitution	0	1	2	3
Taux d'azote (%)	0	6,76	11,11	14,14
Masse moléculaire élémentaire du cycle anhydro-glucose	162,1	207,1	252,1	297,1

La solubilité des nitrocelluloses est fonction de leur taux d'azote. Les nitrocelluloses à faible taux d'azote (voisin de 11 %) sont solubles dans les alcools. Celles à taux d'azote plus élevé (voisin de 12 %) sont solubles dans les esters. Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ainsi que leurs dérivés halogénés ne dissolvent pas les nitrocelluloses, quels que soient leurs taux d'azote. Notons, toutefois, que pour les nitrocelluloses solubles dans les esters, l'addition d'un excès d'un non solvant tel le toluène à une solution de nitrocellulose, ne provoque pas la précipitation du polymère.

Les nitrocelluloses sont peu hygroscopiques, d'autant moins que leur taux d'azote est plus élevé. La densité croît

légèrement avec le taux de nitration et varie de 1,61 à 1,69.

Les nitrocelluloses ne se décomposent que très lentement à la température ambiante mais leur vitesse de décomposition croît très rapidement avec la température. La décomposition des nitrocelluloses est autocatalysée par les produits nitrés qui se forment.

Peu de travaux ont porté sur l'étude des modifications de la nitrocellulose.

CHARLESBY (25) indique que la solubilité d'une nitrocellulose irradiée par des neutrons thermiques est réduite par rapport à celle du produit non irradié.

THOMAS et ALEXANDER (26, 27) ont étudié la dégradation par ultrasons de solutions de nitrocellulose dans différents acétates d'alcoyle. Ils ont montré que le degré de polymérisation minimum pour lequel apparaît une dégradation de la nitrocellulose, est compris entre 800 et 1000 et que la dégradation du polymère est fonction de la longueur de chaîne et non de sa solvatation.

ZUBOV et coll. (28) ont étudié le greffage de l'acrylonitrile sur la nitrocellulose. La réaction, amorcée par l'azobis isobutyronitrile, est menée en solution dans un mélange toluène-acétate de butyle 65/35. Dans les conditions expérimentales utilisées, il ne se forme pas de polyacrylonitrile homopolymère et la conversion de l'acrylonitrile augmente avec la concentration initiale en nitrocellulose et en acrylonitrile dans le mélange. Les propriétés étudiées (viscosité, transparence des films, adhésion) dépendent de la longueur des greffons.

Un brevet anglais (29) mentionne le greffage du méthacrylate de méthyle sur une nitrocellulose plastifiée par du dibutylphtalate. La réaction est effectuée en solution. Divers modes d'amorçages sont proposés : mécanochimique, radiochimique, thermique sous pression ou par décomposition d'un peroxyde. Le produit obtenu est thermoplastique et transparent.

CHAPITRE II

CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.1. CARACTERISTIQUES DU POLYMERE UTILISE

Le polymère utilisé est un nitrate de cellulose, CA 4E 32, qui nous a été fourni par l'usine de Bergerac de la Société Nationale des Poudres et Explosifs. Ses caractéristiques, communiquées par le laboratoire de cette société, sont :

Taux d'azote N = 12,12 %. Cette valeur correspond à un degré de substitution DS = 2,29 et à une masse moléculaire élémentaire M = 265,4.

La viscosité, mesurée à 20°C, pour une solution à 23 % dans le mélange 95/5 acétone/eau : 395 centipoises. La viscosité est mesurée selon les normes DIN 53 179.

Taliani : Le taliani est le temps, exprimé en minutes, nécessaire pour que le volume de gaz, dégagés par 1,2 g de nitrocellulose, chauffée à 135°C, soit porté à la pression de 100 mm de mercure. Notre échantillon a donné un taliani de 99,25.

Les caractéristiques optiques mesurées sur une solution à 7 % de nitrocellulose dans l'acétone, à 460 et 630 nm sont :

- turbidité = 33, ce qui indique la présence de particules insolubles ;
- coloration = 13, c'est la densité optique due à la coloration de la solution ;
- densité optique totale : DO = 46.

Pour mieux préciser les caractères de ce polymère, quelques mesures supplémentaires ont été effectuées(*) :

La masse moléculaire moyenne en nombre $\bar{M}_n$, mesurée par osmométrie dans le tetrahydrofuranne à 37°C, au moyen d'un osmomètre Mechrolab, modèle 501, avec une membrane cellulosique est 24 400.

L'indice de viscosité limite, mesuré à 25°C dans l'acétone, est 0,57 dℓ/g et dans l'acétate de butyle, 0,78 dℓ/g.

II. 2. MISES EN FORME DES FILMS

Le mode opératoire suivant a été utilisé pour l'obtention des films(**).

On prépare un collodion dans l'acétate d'éthyle RP, à 10 ou 15 % (g/100 cm^3), suivant l'épaisseur de film désirée. Ce collodion est ensuite filtré sur un verre fritté de porosité 1, puis coulé sur une plaque de glace de dimension 50 x 25 cm et étalé au moyen d'une réglette dont la hauteur est réglable. Les plaques sont d'abord séchées à l'air libre et à l'abri de la poussière pendant une nuit puis elles sont décollées de la plaque de verre et séchées sous vide jusqu'à poids constant. La variation de l'épaisseur, mesurée à l'aide d'un palmer, ne dépasse pas 5 % dans une même série de plaques, à l'exception d'une bande de 1 cm de largeur sur les bords des plaques.

Nous avons utilisé des films d'épaisseur 20 x 10^{-3}

(*) Nous remercions Monsieur CAYREL du Centre de Recherches du BOUCHET de la S.N.P.E. d'avoir bien voulu effectuer ces mesures à notre demande.

(**) Nous tenons à remercier très vivement Monsieur NAUD de la S.N.P.E. de nous avoir préparé ces films.

et 9×10^{-3} cm. La plupart des expériences ont été effectuées avec le film de 9×10^{-3} cm.

II.3. PURIFICATION DES PRODUITS UTILISES

Les monomères choisis pour notre étude sont l'acétate de vinyle et le styrène, fournis par la Société PROLABO.

L'acétate de vinyle a été distillé trois fois à la pression atmosphérique (θ_{eb} 760 mm Hg = 72°C). La distillation était faite, à l'abri de l'humidité, sur une colonne de 1 m de hauteur, à remplissage de billes de verre. La troisième distillation était effectuée le jour même de l'utilisation du monomère. Entre chaque distillation, le monomère était conservé sur silicagel, à basse température.

Le styrène, stabilisé par 0,001 % de p-tertiobutylpyrocatéchol, a été bidistillé sous pression réduite (θ_{eb}15 mm Hg = 42°C) et conservé à basse température.

Nous avons utilisé les solvants suivants : le méthanol, l'acétate d'éthyle, l'acétone, le tetrahydrofuranne, le n-hexane, l'éther diéthylique, le toluène, le tetrachlorure de carbone, le chloroforme et le chlorure de méthylène. Ces solvants ont été employés tels quels, s'ils étaient référencés RP ou monodistillés, s'ils étaient dits techniques.

Le nitrate d'isoamyle a été synthétisé et distillé par MM. MONDET et AUDIFFREN du Centre de Recherches du BOUCHET de la S.N.P.E. Nous tenons à leur exprimer ici notre reconnaissance.

II.4. CONDITIONS D'IRRADIATION

Toutes les irradiations ont été effectuées avec les rayons gamma des sources de cobalt 60 de 500 et 3 000 curies du laboratoire. Les différents débits de dose ont été obtenus en plaçant les supports d'irradiation à des distances variables de la source.

La dosimétrie a été effectuée dans chaque position, à l'aide du dosimètre chimique de Fricke. Elle est basée sur l'oxydation radiochimique du fer ferreux en fer ferrique. Les

valeurs numériques sont basées sur un rendement radiolytique $G(_{Fe}3+) = 15,5$ (30). Les mesures sont effectuées avec un spectrophotomètre U.V. JOBIN et YVON à 304 nm.

Pour les irradiations effectuées à des températures différentes de celle de la salle d'irradiation (20 ± 1°C), les échantillons étaient disposés dans des vases Dewar, thermostatés par une circulation d'eau chaude (40 et 60°C) ou par un mélange glace et eau (0°C).

II.5. SYSTEME NITROCELLULOSE-ACETATE DE VINYLE

II.5.1. Conduite des expériences de greffage

Les échantillons de nitrocellulose, pesant de 0,1 à 0,5 g, étaient dégazés pendant 16 heures sous vide primaire, puis sous vide secondaire ; la pression résiduelle était 10^{-4} Torr. On leur additionnait ensuite, par distillation, l'acétate de vinyle préalablement dégazé. Le poids exact de monomère distillé dans l'ampoule, a été déterminé par double pesée du ballon contenant l'acétate de vinyle. L'erreur relative sur la concentration initiale de la solution était inférieure à 2 %.

Les ampoules scellées sous vide ($<10^{-4}$ Torr), enveloppées de papier d'aluminium, étaient disposées dans un thermostat à 25°C, afin d'homogénéiser la solution, pendant 24 à 48 heures, suivant la concentration.

Les échantillons ainsi préparés ont été irradiés, puis immédiatement ouverts à l'air. Le mélange réactionnel était dissous dans l'acétone (concentration approximative ≃ 3 %) puis, précipité par un excès d'hexane (500 cm^3). Le précipité, décanté et lavé plusieurs fois par l'hexane, était séché sous vide jusqu'à poids constant.

La conversion a été calculée par l'équation suivante :

$$\% \text{ PAV global} = \frac{P - P_o}{P_{AV}} \times 100$$

où

P est le poids final : poly(acétate de vinyle) + nitrocellulose.

P_o le poids initial de nitrocellulose.

P_{AV} le poids initial d'acétate de vinyle.

II.5.2. Homopolymérisation de l'acétate de vinyle

La polymérisation de l'acétate de vinyle pur ou en présence de nitrate d'isoamyle a été étudiée par dilatométrie. Le polymère étant plus dense que son monomère, la polymérisation s'accompagne d'une contraction de volume. Le taux de conversion en poids est relié à la variation de hauteur ΔH dans le capillaire du dilatomètre, par la relation :

$$\% \text{ Conversion} = \frac{d_p}{d_p - d_m} \quad \frac{1}{V_o C} \quad \Delta H$$

où :

d_p, est la densité du poly(acétate de vinyle) $d_p = 1,19$;

d_m, la densité du monomère $d_m = 0,9338$;

V_o, le volume initial du monomère en cm^3 ;

C, la constante du capillaire en cm/cm^3.

A la fin de l'irradiation, les dilatomètres étaient ouverts, leur contenu dissous dans l'acétone et précipité par l'hexane. Le précipité était décanté, lavé, puis séché sous vide jusqu'à poids constant. La conversion déterminée par gravimétrie a été comparée à celle déterminée par dilatométrie. L'écart entre les deux valeurs était inférieur à 5 %.

II.5.3. Séparation des produits

La précipitation fractionnée par le couple acétone/hexane, sur laquelle nous reviendrons au paragraphe III.1.5., ne permettant pas de séparer un mélange d'homopolymères, nitrocellulose-poly(acétate de vinyle), la séparation et l'identification des polymères obtenus après irradiation, comporte deux phases successives.

II.5.3.1. Extraction sélective

Le poly(acétate de vinyle) homopolymère était extrait

pendant 48 heures par le chloroforme, à la température ambiante (rapport poids de polymère au volume de solvant ≃ 1 %). Le résidu était séparé de la solution par filtration sur un verre fritté. L'analyse infra-rouge a montré que l'extrait est constitué de poly(acétate de vinyle) pur. Plusieurs extractions successives ont montré que 90 % environ du poly(acétate de vinyle) homopolymère sont recueillis au cours de la première extraction.

II.5.3.2. Précipitation fractionnée par le couple acétone/chloroforme

Le résidu de l'extraction par le chloroforme, composé du copolymère greffé et de la nitrocellulose qui n'est pas engagée dans le copolymère, est redissous dans l'acétone (solution à 3 %), puis soumis à une précipitation fractionnée par le chloroforme, à la température ambiante. Chaque fraction est agitée pendant 24 heures et le polymère précipité, séparé de la solution par centrifugation. Notons que l'utilisation de solutions diluées (concentrations < 1 %) conduit, lors de la précipitation, à la formation d'un "lait" difficile à floculer, même par centrifugation.

Le chloroforme étant un solvant du poly(acétate de vinyle), seuls la nitrocellulose et les copolymères pauvres en poly(acétate de vinyle) précipitent. Puis, lorsqu'on ajoute un excès de chloroforme, il ne se forme plus de précipité. La dernière fraction de polymères est obtenue par évaporation des solvants.

II.6. SYSTEME NITROCELLULOSE-STYRENE

II.6.1. Gonflement des films de nitrocellulose

Le gonflement des films de nitrocellulose a été effectué en phase liquide. Un film, de poids connu, est placé dans le mélange gonflant, maintenu dans un récipient thermostaté. Pour la détermination du taux de gonflement il est essoré rapidement entre deux feuilles de papier filtre, pesé dans un vase à tarer bouché puis replacé dans le mélange gonflant.

Le taux de gonflement est :

$$\frac{P_G - P_o}{P_o} \times 100$$

P_G est le poids du film gonflé ;

P_o le poids initial du film.

Les cinétiques de gonflement ont été établies en mesurant le taux de gonflement en fonction du temps jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

II.6.2. Conduite des expériences de greffage

II.6.2.1. Conditionnement des ampoules avant irradiation

Des échantillons de polymère, mesurant 15 x 45 mm et pesant 0,1 à 0,2 g suivant l'épaisseur du film, ont été découpés dans les plaques de nitrocellulose. Ces films ont été dégazés pendant une heure dans des ampoules dans lesquelles on distillait ensuite 15 cm^3 de mélange réactionnel préalablement dégazé. Les ampoules étaient scellées sous vide dynamique (10^{-4} Torr). Les échantillons ainsi préparés, étaient entourés de papier d'aluminium puis placés dans un thermostat pour assurer le gonflement à l'équilibre du film de nitrocellulose, dans le milieu réactionnel. Comme nous le verrons plus loin, nous avons observé l'existence d'une réaction thermique. Un contrôle rigoureux des conditions de gonflement avant irradiation a permis d'obtenir des résultats reproductibles lors du greffage radiochimique.

Le tableau II, résume les conditions de gonflement avant irradiation.

Tableau II

Conditionnement de la nitrocellulose avant irradiation

Epaisseur du film (cm)	Température d'irradiation (°C)	Température de gonflement (°C)	Temps de gonflement (h)
9×10^{-3}	0 20 40 60	0 25 40 60	5 3 1 0,5
20×10^{-3}	20	25	4

Pour éviter tout post-effet, les ampoules irradiées étaient immédiatement ouvertes à l'air à la sortie de la source.

II.6.2.2. Détermination du taux de greffage

Le film, extrait du milieu réactionnel, est rapidement essuyé entre deux feuilles de papier filtre puis pesé. On obtient ainsi le poids P' :

$$P' = P + m$$

P est le poids du film greffé sec
m, le poids du mélange réactionnel, présent dans le film à la fin de la réaction.

Le film est, ensuite, placé dans le toluène puis dans l'éther éthylique pendant 24 heures, afin d'en extraire le monomère. Il est ensuite séché sous vide jusqu'à poids constant. Le taux de greffage est défini par la relation :

$$\frac{P - P_o}{P_o} \times 100$$

P est le poids du film greffé

P_o le poids initial du film avant greffage.

II.6.2.3. Détermination du taux d'homopolymère dans l'excès de mélange réactionnel

Le monomère en excès ainsi que l'homopolymère formé, étaient traités par le méthanol, précipitant du polystyrène.

Dans certains cas, (expériences menées aux débits de dose élevés), pour accélérer la précipitation du polymère, il fallait ajouter au méthanol une goutte d'acide chlorhydrique concentré et agiter pendant au moins une nuit ; dans ces conditions, le polymère précipité se rassemble plus vite.

Le précipité était ensuite filtré sur un creuset filtrant, lavé et séché jusqu'à poids constant.

Le taux de conversion du monomère est donné par :

$$\frac{P_{PSt}}{M_o} \times 100$$

où P_{PSt} est le poids de polystyrène

M_o, le poids initial du monomère.

II.6.3. Fractionnement des produits de la réaction

Les films greffés sont dissous dans le tetrahydrofuranne ou l'acétate d'éthyle et précipité par l'hexane, suivant la technique de précipitation de CHAPIRO et PALMA (31) qui permet l'obtention d'une poudre fine, de très grande surface. La dissolution des films faiblement greffés (taux de greffage inférieurs à 20 %) est immédiate ; celle des films plus fortement greffés peut durer une heure.

II.6.3.1. Extraction par le méthanol

La poudre ainsi obtenue est agitée pendant 48 heures à la température ambiante, dans le méthanol (solvant sélectif de la nitrocellulose). On sépare ainsi, la nitrocellulose n'ayant pas participé à la réaction. Le rapport du poids des polymères traités au volume de solvant est 0,5 %. Le résidu

insoluble est séparé de la solution par filtration sur verre fritté. Le poids de polymère soluble dans le méthanol, est déterminé après évaporation du solvant.

Il a été vérifié, par analyse infra-rouge, que le polymère extrait par le méthanol est constitué de nitrocellulose pure.

II.6.3.2. Extraction par le chloroforme

Le polymère insoluble dans le méthanol, est agité dans le chloroforme pendant 48 heures à la température ambiante. Le rapport du poids de polymère au volume de chloroforme est d'environ 1 %. Les polymères se répartissent en deux phases : une phase soluble dans le chloroforme et un gel que l'on sépare par centrifugation. La composition de chacune des fractions ainsi obtenues est déterminée par dosage infra-rouge.

II.6.3.3. Extraction par le toluène

L'extraction par le toluène, a été effectuée sur le produit global de la réaction. Les polymères sont agités dans le toluène, pendant 48 heures à la température ambiante. Le rapport poids de polymère au volume de toluène est d'environ 1 %. La fraction non soluble est séparée de la fraction soluble par centrifugation. La composition des fractions est déterminée par dosage infra-rouge.

II.7. ANALYSES DES POLYMERES

II.7.1. Spectroscopie infra-rouge(*)

L'identification des polymères obtenus par fractionnement, a été faite par analyse infra-rouge, à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 457. Les spectres d'absorption sont enregistrés à partir de films déposés sur une pastille de chlorure de sodium. Les films sont obtenus par évaporation

---

(*) Je remercie ici, Madame PERICHON pour sa collaboration très efficace.

d'une solution dans l'acétone copolymères nitrocellulose-poly(acétate de vinyle) ou dans l'acétate d'éthyle copolymères nitrocellulose-polystyrène. La composition est déterminée par le rapport des densités optiques pour des longueurs d'onde caractéristiques de chacun des polymères considérés. La figure 1 donne les spectres d'absorption des homopolymères. On a retenu pour le dosage :

- de la nitrocellulose la bande à 1650 cm^{-1}, correspondant à la vibration antisymétrique de la liaison covalente -O-NO_2. (La bande à 1650 cm^{-1} est caractéristique des nitrates d'alcool) ;

- du poly(acétate de vinyle) la bande à 1730 cm^{-1} (vibration de valence de la liaison C = O) ;

- du polystyrène, la bande à 700 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation hors du plan de la liaison C-H. La longueur d'onde 700 cm^{-1} est caractéristique du groupement phényl monosubstitué.

Ces attributions correspondent aux indications générales données par BELLAMY (32).

Les figures 2 et 3 représentent les courbes d'étalonnage obtenues en portant les rapports

$$\frac{\text{D.O. 1650 cm}^{-1}\text{ (NC)}}{\text{D.O. 1730 cm}^{-1}\text{ (PAV)}} \quad \text{et} \quad \frac{\text{D.O. 1650 cm}^{-1}\text{ (NC)}}{\text{D.O. 700 cm}^{-1}\text{ (PSt)}}$$

ou leurs inverses, en fonction de la composition des mélanges synthétiques des polymères.

II. 7.2. Viscosimétrie

Les masses moléculaires du polystyrène et du poly(acétate de vinyle) ont été déterminées à partir de mesures viscosimétriques. Ces mesures ont été effectuées à 25°C dans un viscosimètre du type Ubbelhode sur des solutions dans l'acétone pour le poly(acétate de vinyle) et dans le toluène pour le polystyrène. Nous avons calculé, à partir de ces résultats, la masse moléculaire moyenne en nombre, à l'aide des

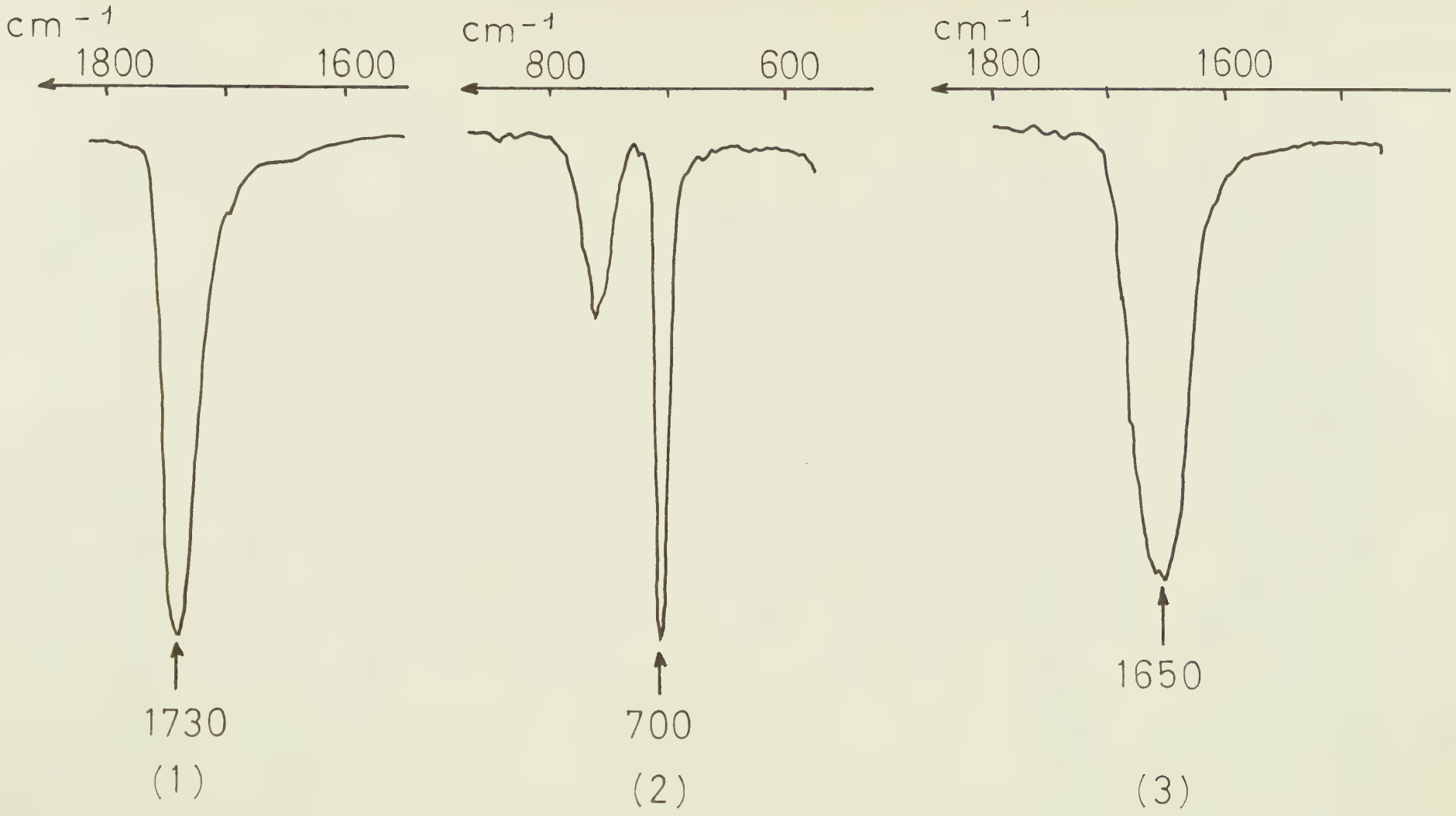


Figure 1 : Spectres d'absorption des homopolymères.

1 - Nitrocellulose
2 - Polystyrène
3 - Poly(acétate de vinyle)

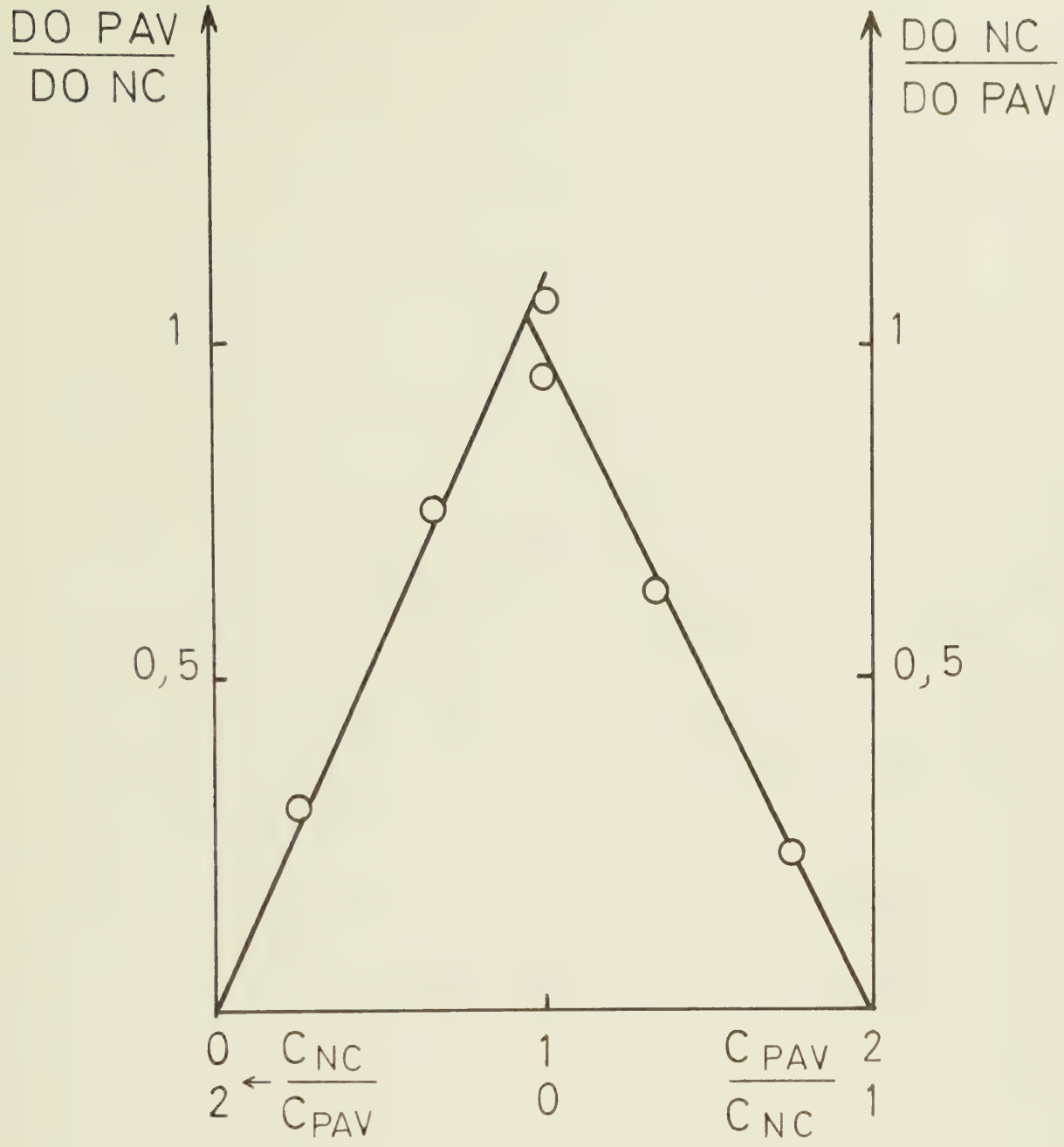


Figure 2 : Courbe d'étalonnage des mélanges nitrocellulose-poly(acétate de vinyle)

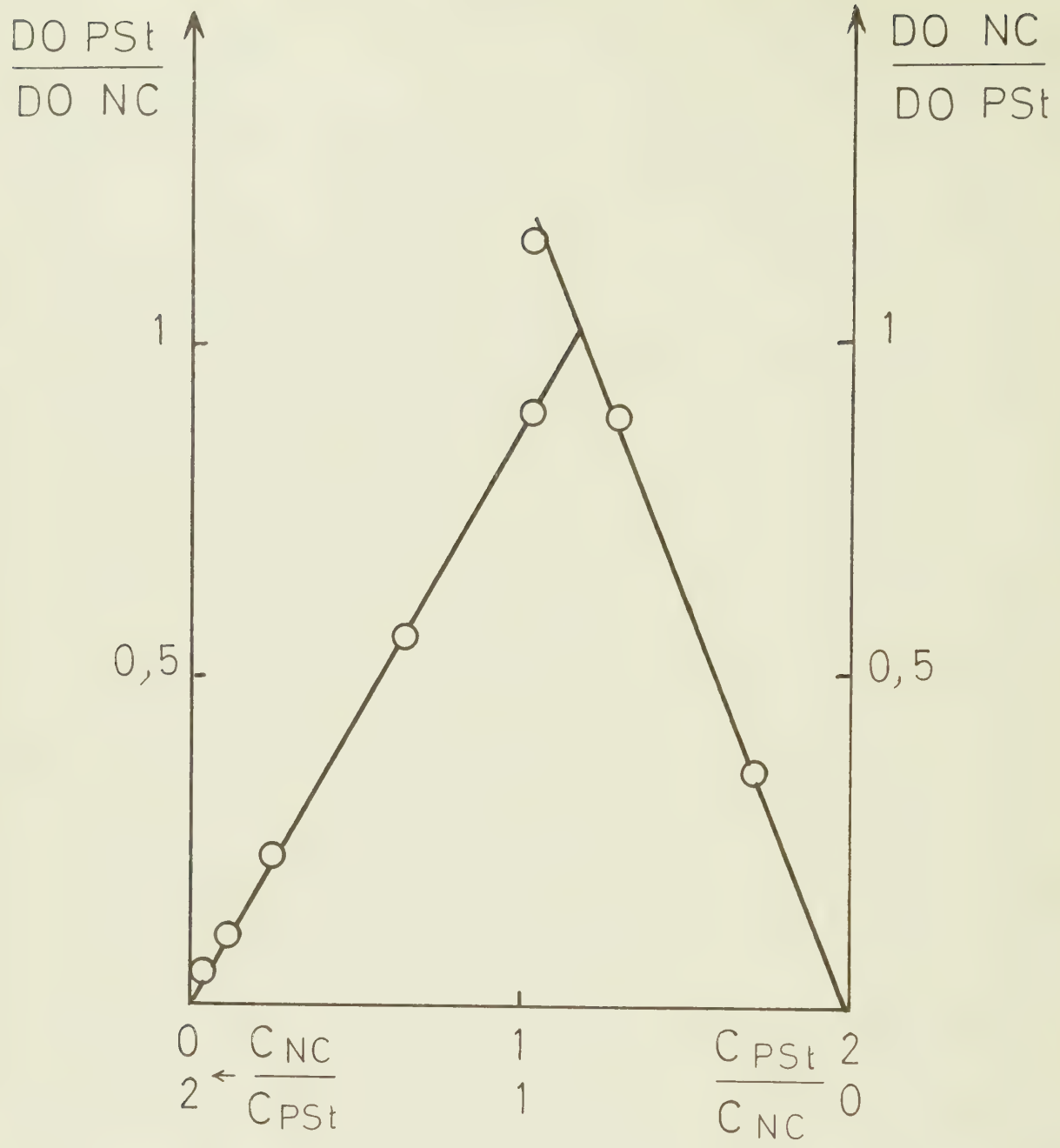


Figure 3 : Courbes d'étalonnage des mélanges nitrocellulose-polystyrène.

relations suivantes :

$$\log_{10} DP = 3,24 + 1,40 \log_{10} [\eta]$$

pour le poly(acétate de vinyle) (33)

$$[\eta] = 1,34\ 10^{-4} M_n^{0,71}$$

pour le polystyrène (34)

$[\eta]$ est exprimé en dl/g

II. 7.3. Analyse thermique différentielle

Les thermogrammes des copolymères, réduits en poudre fine, ont été enregistrés sur un appareil DU PONT 900. Rappelons que l'analyse thermique différentielle permet de repérer les phénomènes thermiques qui se produisent dans l'échantillon, grâce à la mesure des écarts de température entre une substance de référence (billes de verre) et l'échantillon, au cours d'un chauffage programmé.

La figure 4 indique la méthode utilisée pour définir à partir des thermogrammes enregistrés, la température de transition vitreuse T_v des polymères étudiés.

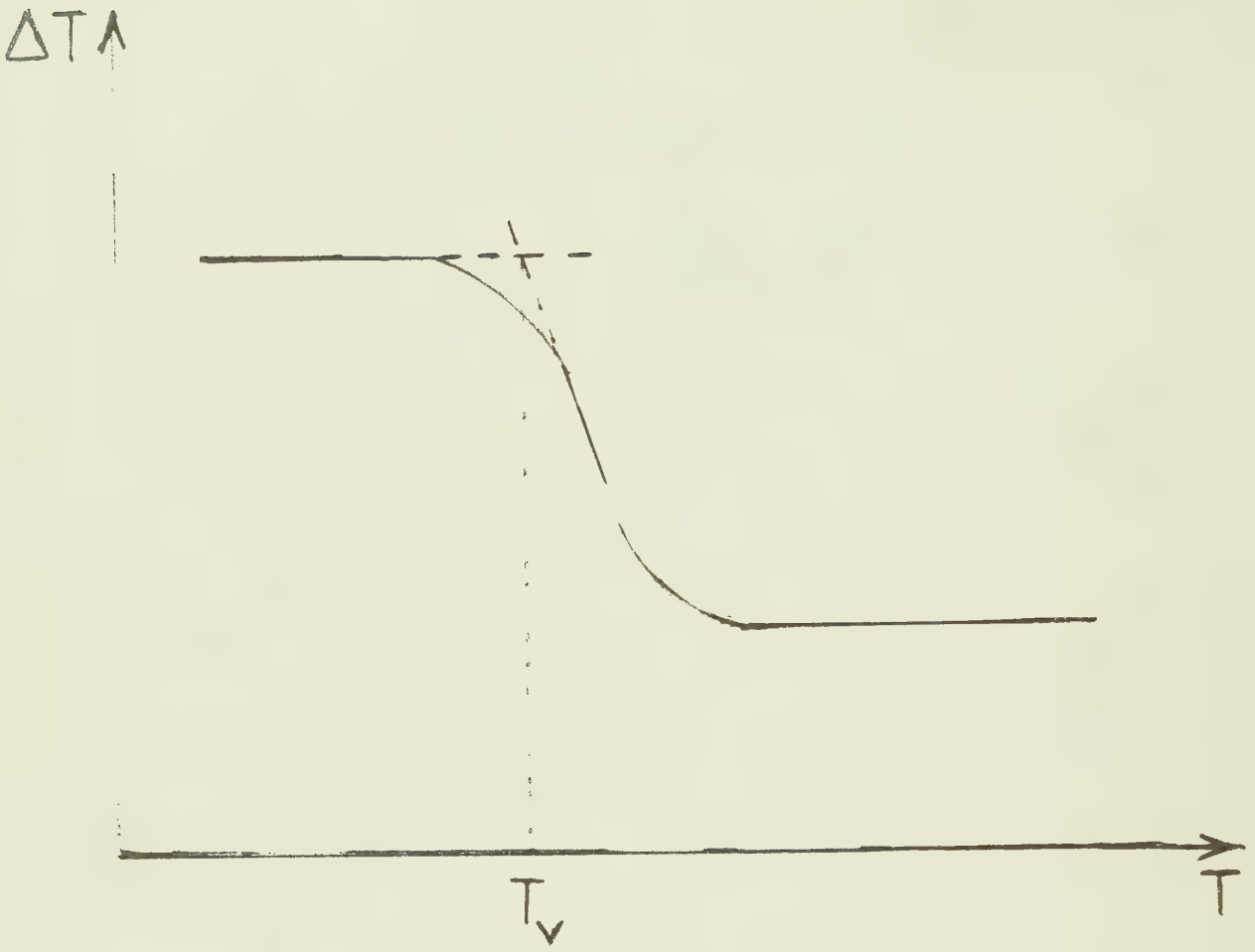


Figure 4 : Exploitation des diagrammes d'analyse thermique différentielle.

CHAPITRE III

SYSTEME NITROCELLULOSE-ACETATE DE VINYLE

RESULTATS

L'acétate de vinyle a été greffé sur la nitrocellulose par la méthode radiochimique directe. Ce monomère est solvant de la nitrocellulose. Par ailleurs, le poly(acétate de vinyle) et la nitrocellulose constituent l'un des rares exemples de polymères compatibles (35). Aussi , la réaction progresse-t-elle en milieu homogène tout au long de la réaction.

Rappelons ici que nous avons, dans un premier temps, exprimé les résultats en conversion globale de l'acétate de vinyle, sans distinguer le poly(acétate de vinyle) greffé du poly(acétate de vinyle) homopolymérisé, en calculant la conversion selon l'équation définie au paragraphe II.5.1.

III. 1. POLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE EN PRESENCE DE NITROCELLULOSE

Nous avons étudié l'influence du temps d'irradiation, du débit de dose et de la concentration initiale des solutions et de la température sur la cinétique de polymérisation de l'acétate de vinyle.

III. 1.1. Influence du temps d'irradiation

La figure 5 représente, à titre d'exemple, quelques unes des courbes de conversion de l'acétate de vinyle en fonction du temps d'irradiation, obtenues. Toutes ces courbes sont linéaires jusqu'à des taux de greffage de 5 à 10 %.

III.1.2. Influence de la concentration initiale en nitrocellulose

Des expériences ont été effectuées à 20°C, sous 125 rad mn^{-1}, en utilisant des solutions contenant de 0,35 à

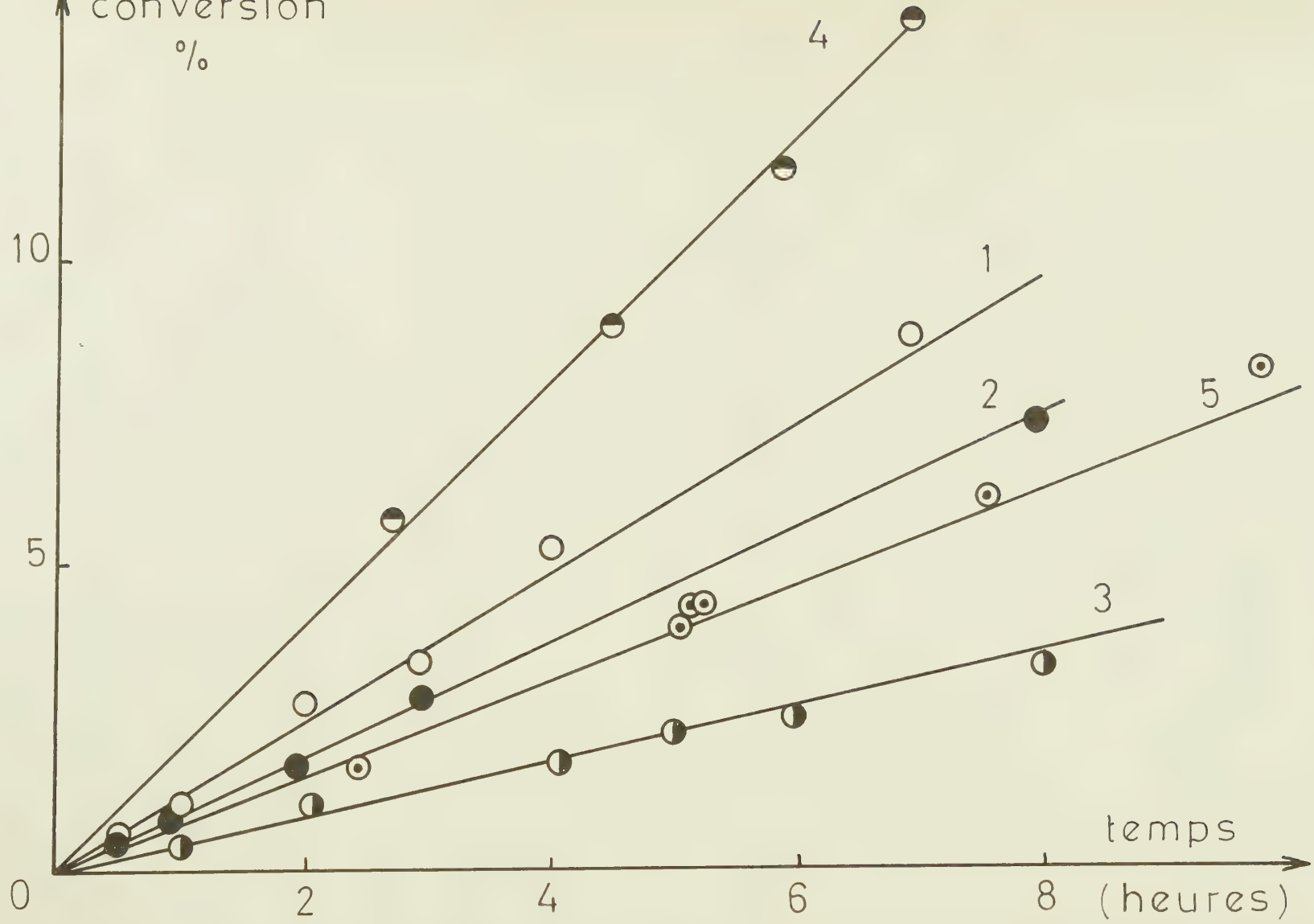


Figure 5 : Courbes de conversion de l'acétate de vinyle polymérisé en présence de nitrocellulose. I = 125 rad mn^{-1} ; θ = 20°C.

1 : 0,35 moles % NC
2 : 0,69 " " "
3 : 1,02 " " "
4 : 1,7 " " "
5 : 3,33 " " "

Pour les courbes 4 et 5 l'échelle des temps est multipliée par 10.

3,33 moles % de polymère. La concentration de la nitrocellulose est exprimée en moles % et calculée pour un motif élémentaire du cycle anhydroglucose, ayant un taux d'azote de 12,12 %.

La figure 5 représente les courbes de conversion obtenues pour les différentes concentrations étudiées. Nous remarquons que la vitesse de conversion diminue lorsque la concentration initiale de la nitrocellulose augmente.

La courbe 1 de la figure 6 est la représentation, en coordonnées logarithmiques, de la variation de la vitesse de polymérisation en fonction de la concentration en nitrocellulose (NC). On obtient la relation : $v = K(NC)^{-1,33}$ c'est-à-dire que l'ordre apparent de la vitesse par rapport au polymère est de -1,33.

III. 1.3. Influence du débit de dose

L'étude de l'influence du débit de dose a été effectuée à 20°C dans un domaine de débits de dose compris entre 9 et 530 rad mn^{-1} et pour trois concentrations initiales : 1,02 ; 1,7 et 3,33 moles %.

Les courbes 1, 2 et 3 de la figure 7 représentent, en coordonnées logarithmiques, les variations de la vitesse en fonction du débit de dose, I. Le coefficient α, de la relation $v = KI^{\alpha}$, est le même pour les trois concentrations étudiées et est égal à 0,9.

III. 1.4. Influence de la température d'irradiation

Nous avons utilisé des solutions de concentrations initiales 1,02 et 3,33 moles %, irradiées, respectivement, sous 450 et 530 rad mn^{-1}.

La figure 8 représente les diagrammes d'Arrhénius déterminés dans ces conditions. Nous constatons que la vitesse de polymérisation diminue quand la température d'irradiation augmente. L'énergie d'activation globale de la réaction est :
$E^{\neq} = -1,2$ kcal $mole^{-1}$ pour (NC) = 1,02 moles % et
$E^{\neq} = -2,3$ kcal $mole^{-1}$ pour (NC) = 3,33 moles %.

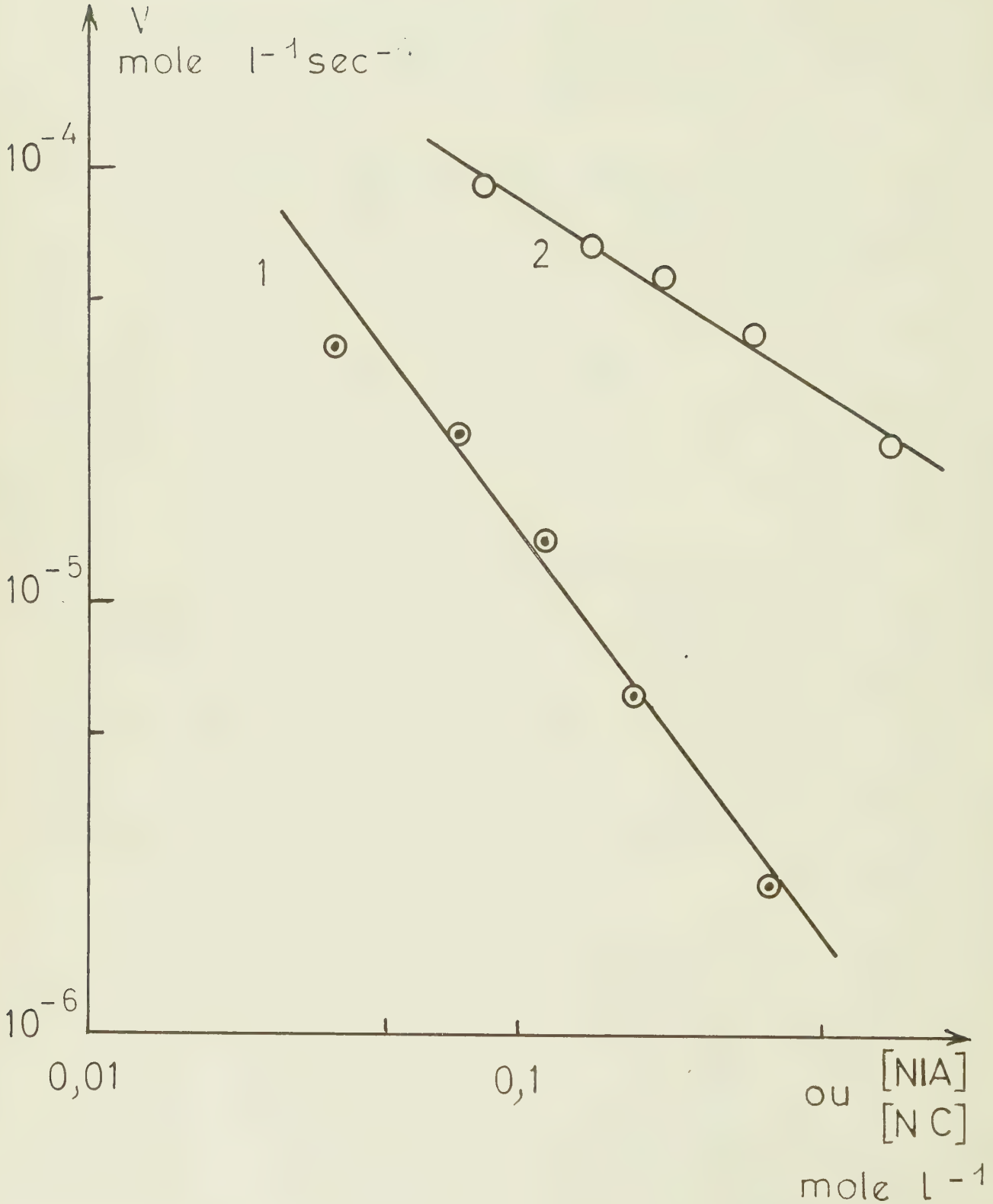


Figure 6 : Variation de la vitesse globale de polymérisation de l'acétate de vinyle en fonction de la concentration en nitrocellulose (courbe 1) ou en nitrate d'isoamyle (courbe 2).

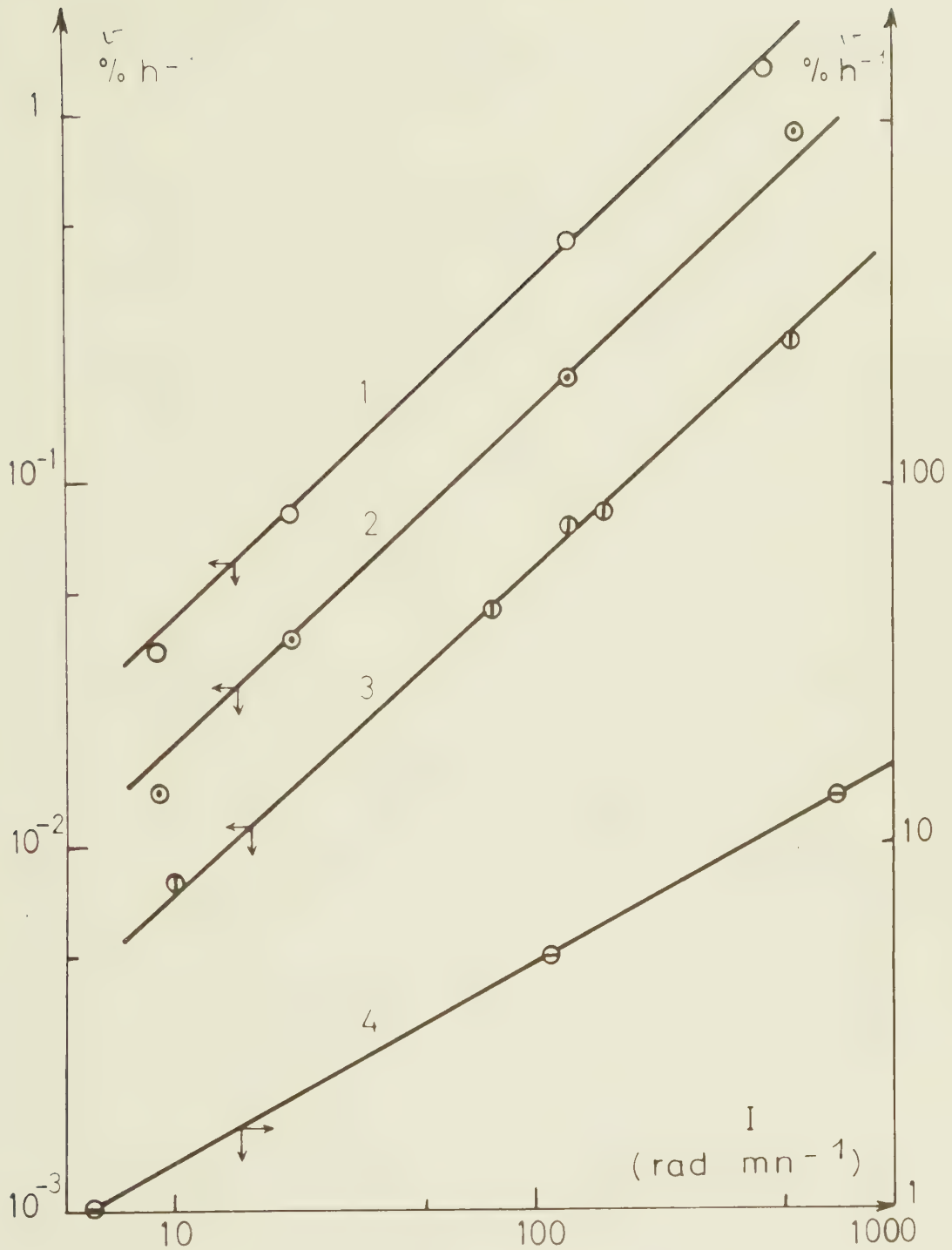


Figure 7 : Variation de la vitesse globale de conversion de l'acétate de vinyle en fonction du débit de dose.

1 : 1,02 moles % NC
2 : 1,7 " " "
3 : 3,33 " " "
4 : Acétate de vinyle pur.

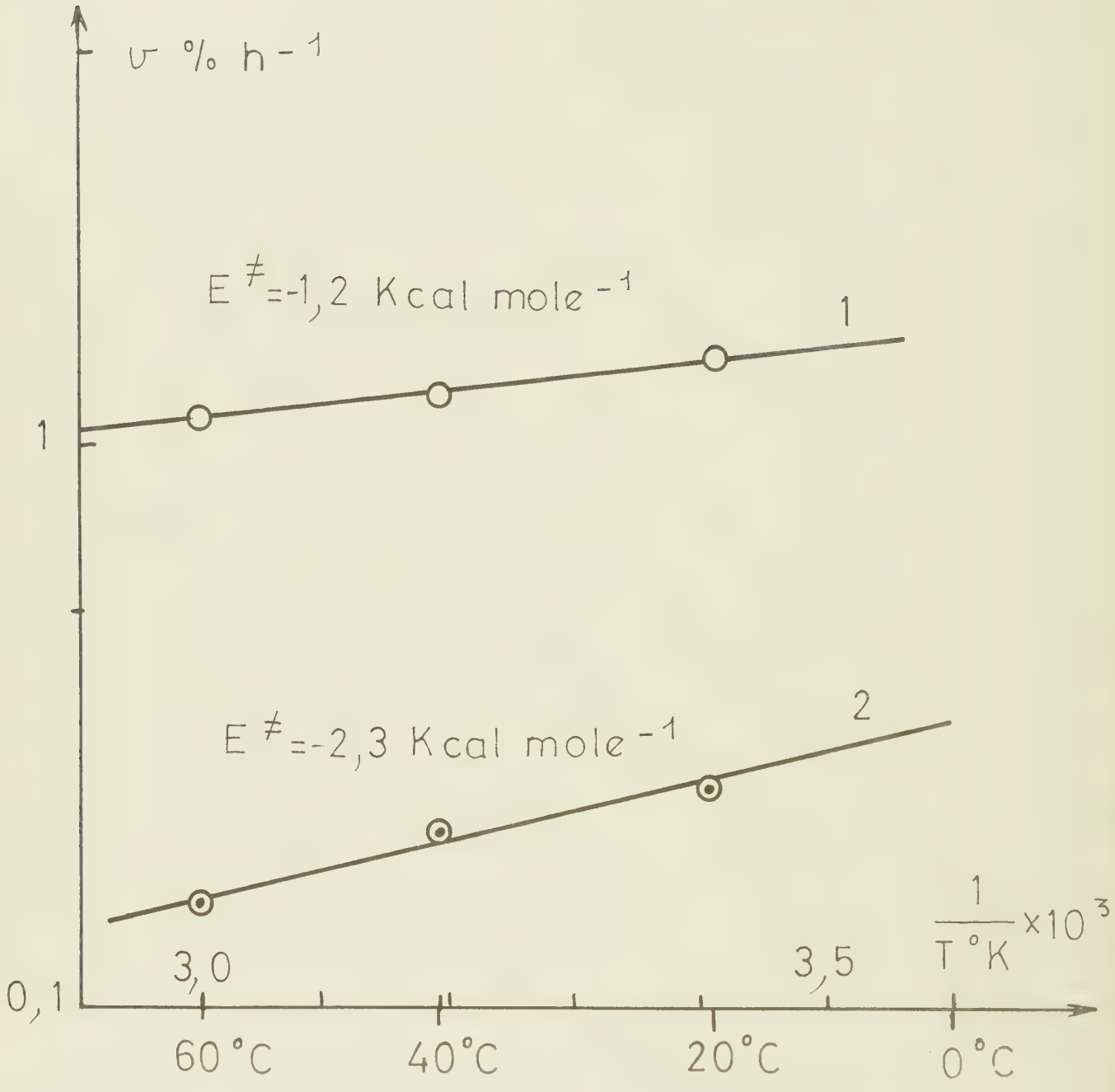


Figure 8 : Diagrammes d'Arrhénius de la polymérisation de l'acétate de vinyle en présence de nitrocellulose.

1 : (NC) = 1,02 moles %

2 : (NC) = 3,33 " "

III. 1.5. Séparation des polymères

Les produits de la réaction sont constitués :

- du copolymère greffé ;
- de nitrocellulose n'ayant pas participé au greffage ;
- de poly(acétate de vinyle) homopolymère.

Rappelons que le poly(acétate de vinyle) et la nitrocellulose sont des polymères compatibles à l'état solide (35). DOBRY et BOYER-KAWENOKI (36) ont montré que les solutions de ces deux polymères dans l'acétone, la méthyl éthyl cétone, l'acétate d'éthyle étaient complètement miscibles. D'autres part, ICHIHARA et INOYE (37) ont constaté que des polymères compatibles, tels la nitrocellulose et le poly(méthacrylate de méthyle) ou le poly(acrylate de méthyle), précipitaient simultanément, pour des quantités de précipitants inférieures à celles nécessaires pour précipiter chacun des deux homopolymères. Nous avons retrouvé ce même phénomène. La figure 9 présente le résultat de la précipitation fractionnée d'un mélange d'homopolymères contenant 66 % de poly(acétate de vinyle). Nous constatons que le γ de début de précipitation est 0,15 et que la composition des fractions est sensiblement constante. Par ailleurs, le γ de début de précipitation de la nitrocellulose est $\gamma = 0,42$ et celui du poly(acétate de vinyle) est $\gamma = 0,38$. La concentration initiale de la solution de polymère est 3 %(g pour 100 cm^3). Rappelons que γ est défini par

$$\gamma = \frac{\text{volume de précipitant}}{\text{volume de solvant + volume de précipitant}}$$

La séparation des polymères, obtenus après irradiation, ne pouvant pas être assurée par une précipitation fractionnée, nous avons essayé de l'effectuer en procédant par deux étapes successives :

- tout d'abord une extraction sélective du poly(acétate de vinyle) homopolymère ;
- puis une précipitation fractionnée du résidu ainsi obtenu par le couple acétone/chloroforme.

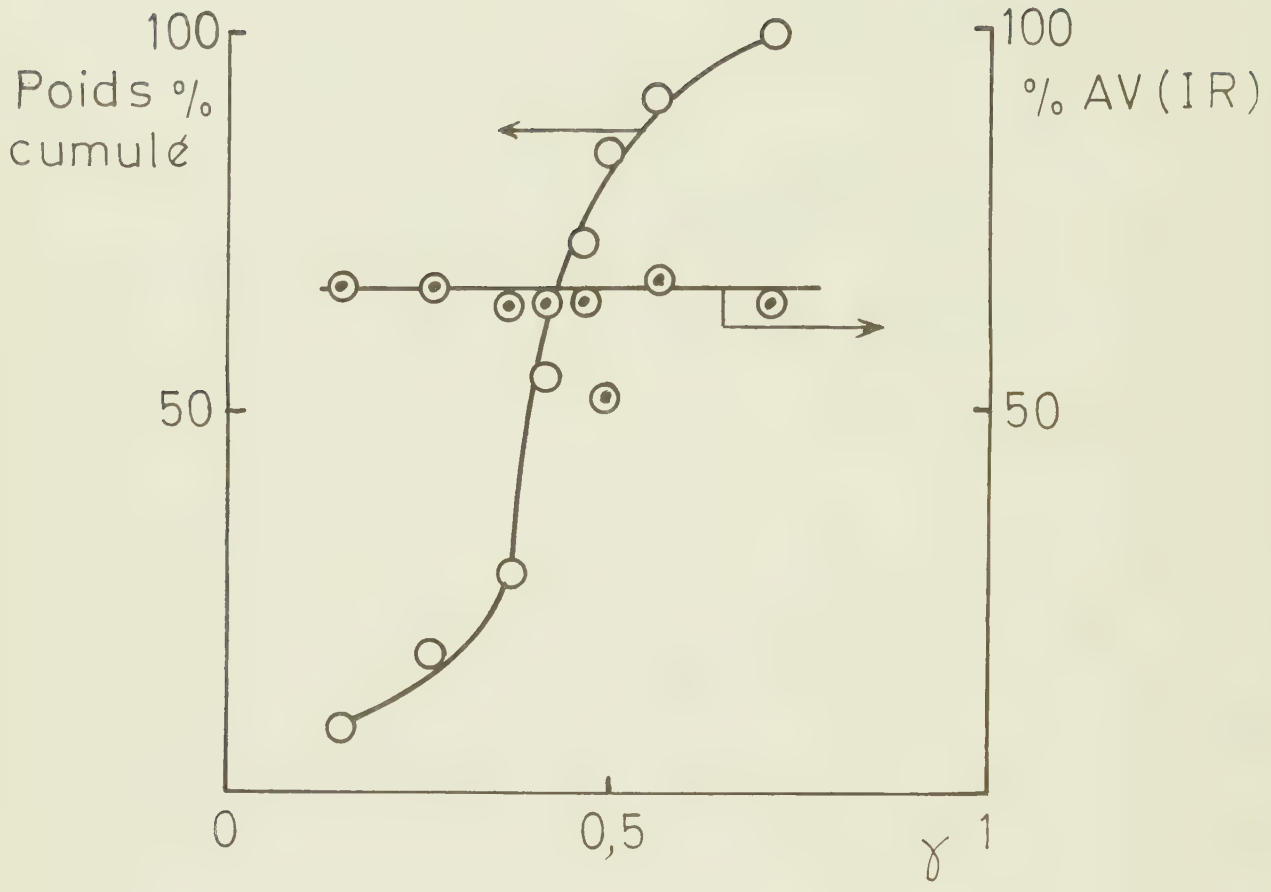


Figure 9 : Précipitation fractionnée par le couple solvant-non solvant acétone-hexane d'un mélange d'homopolymères nitrocellulose 34 % - poly(acétate de vinyle) 66 %.

III. 1.5.1. Extraction sélective par le chloroforme

Le benzène, le toluène et le chloroforme sont des solvants du poly(acétate de vinyle) et des précipitants de la nitrocellulose (ils gonflent légèrement ce polymère). Pour ce travail nous avons choisi le chloroforme ; en effet, celui-ci peut être considéré comme un véritable précipitant de la nitrocellulose tandis que le benzène et le toluène sont des diluants de ce polymère.

Nous avons vérifié que le polymère extrait était du poly(acétate de vinyle) pur. Nos résultats nous ont permis de tracer séparément les courbes d'homopolymérisation et de greffage de l'acétate de vinyle.

Les échantillons soumis à l'extraction sélective ont été préparés dans les conditions suivantes : concentration initiale 3,33 moles % NC ; débit de dose 155 et 530 rad mn^{-1} ; températures d'irradiation : 20 à 60°C.

Les figures 10 à 13 représentent la variation de la conversion du poly(acétate de vinyle) homopolymère et celle du poly(acétate de vinyle) greffé en fonction du temps d'irradiation. Ces courbes sont linéaires ; l'homopolymère représente environ 60 % du polymère formé. Ce rapport ne dépend ni du débit de dose ni de la température d'irradiation. Nous pouvons en conclure que le greffage et l'homopolymérisation de l'acétate de vinyle procèdent par le même mécanisme et que la terminaison se fait statistiquement entre des chaînes croissantes libres et des greffons.

III. 1.5.2. Précipitation fractionnée par le couple acétone/chloroforme

La précipitation fractionnée du résidu de l'extraction par le chloroforme, par le couple acétone/chloroforme, a été effectuée pour déterminer la quantité de nitrocellulose qui n'est pas engagée dans le copolymère greffé. Le γ de début de précipitation de la nitrocellulose dans le couple acétone/chloroforme est 0,698 pour une solution de concentration égale à 3 % (gramme de nitrocellulose pour 100 cm^3 d'acétone). Rappelons que le chloroforme est un solvant du poly(acétate de vinyle).

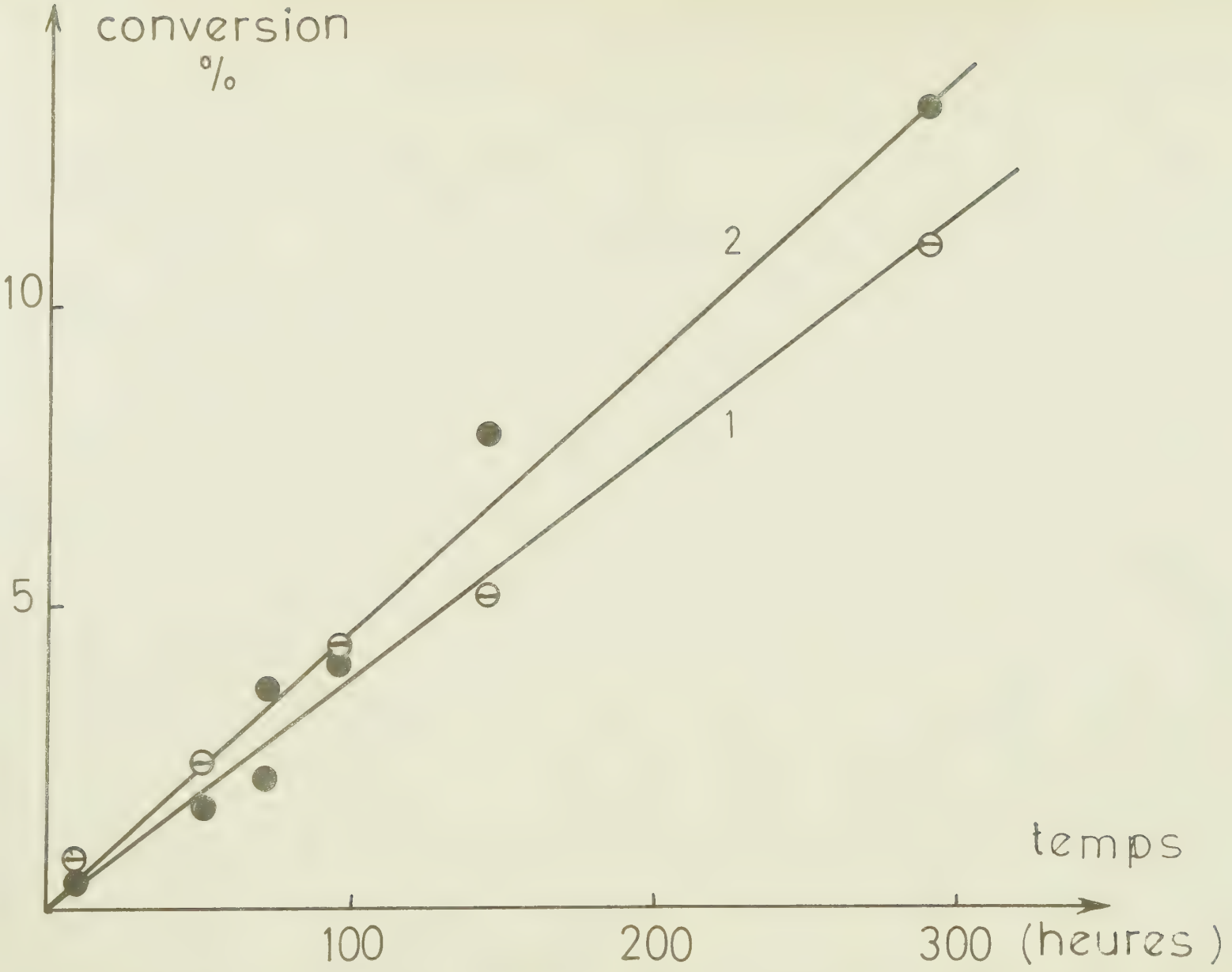


Figure 10 : Courbes de conversion du greffage et d'homopolymérisation.
I = 155 rad mn^{-1} ; θ = 20°C
1 : Poly(acétate de vinyle) homopolymérisé
2 : " " " " greffé

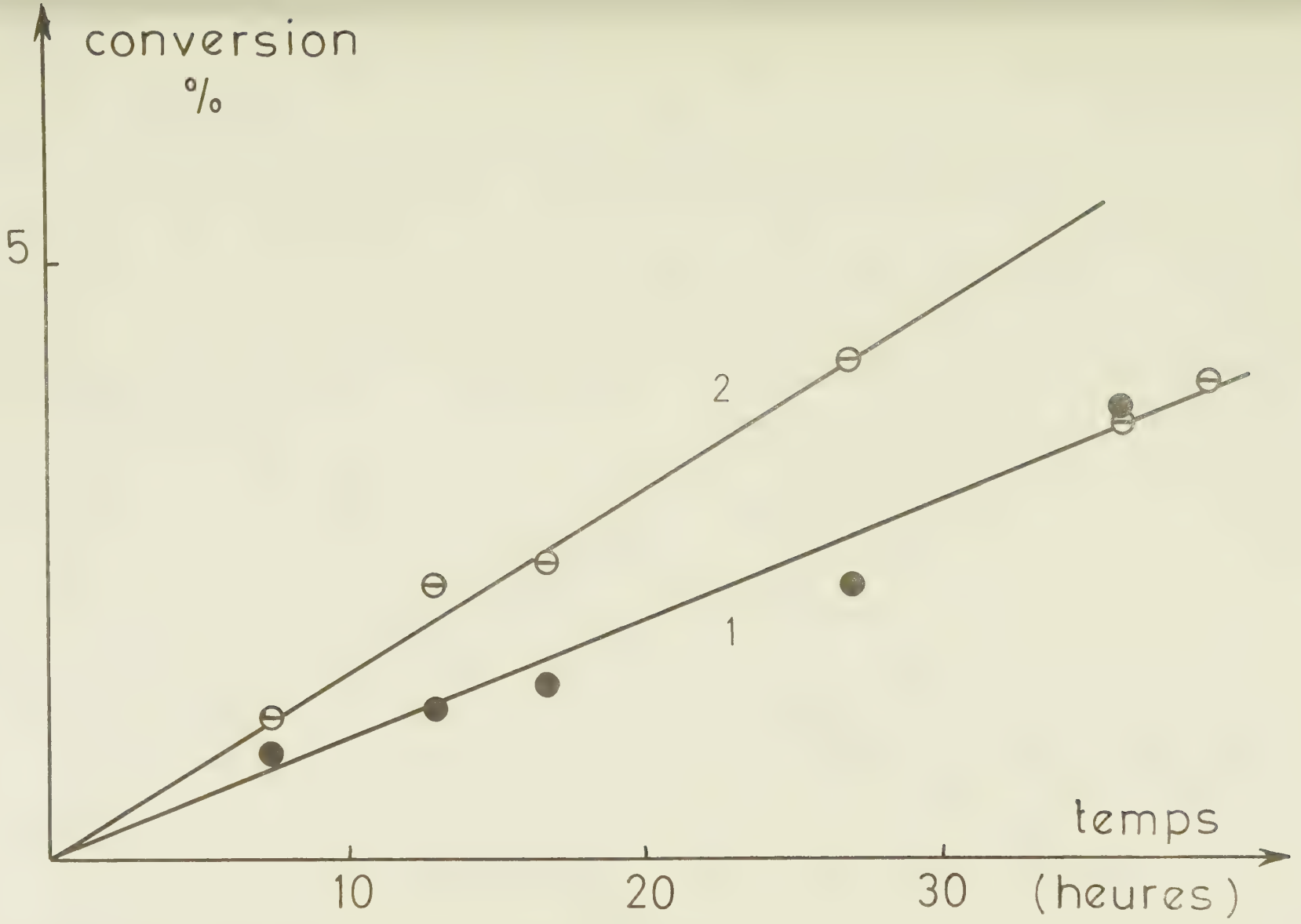


Figure 11 : Courbes de conversion du greffage et de l'homopolymérisation
I = 530 rad mn^{-1} ; θ = 20°C
1 : Poly(acétate de vinyle) homopolymérisé
2 : " " " " greffé

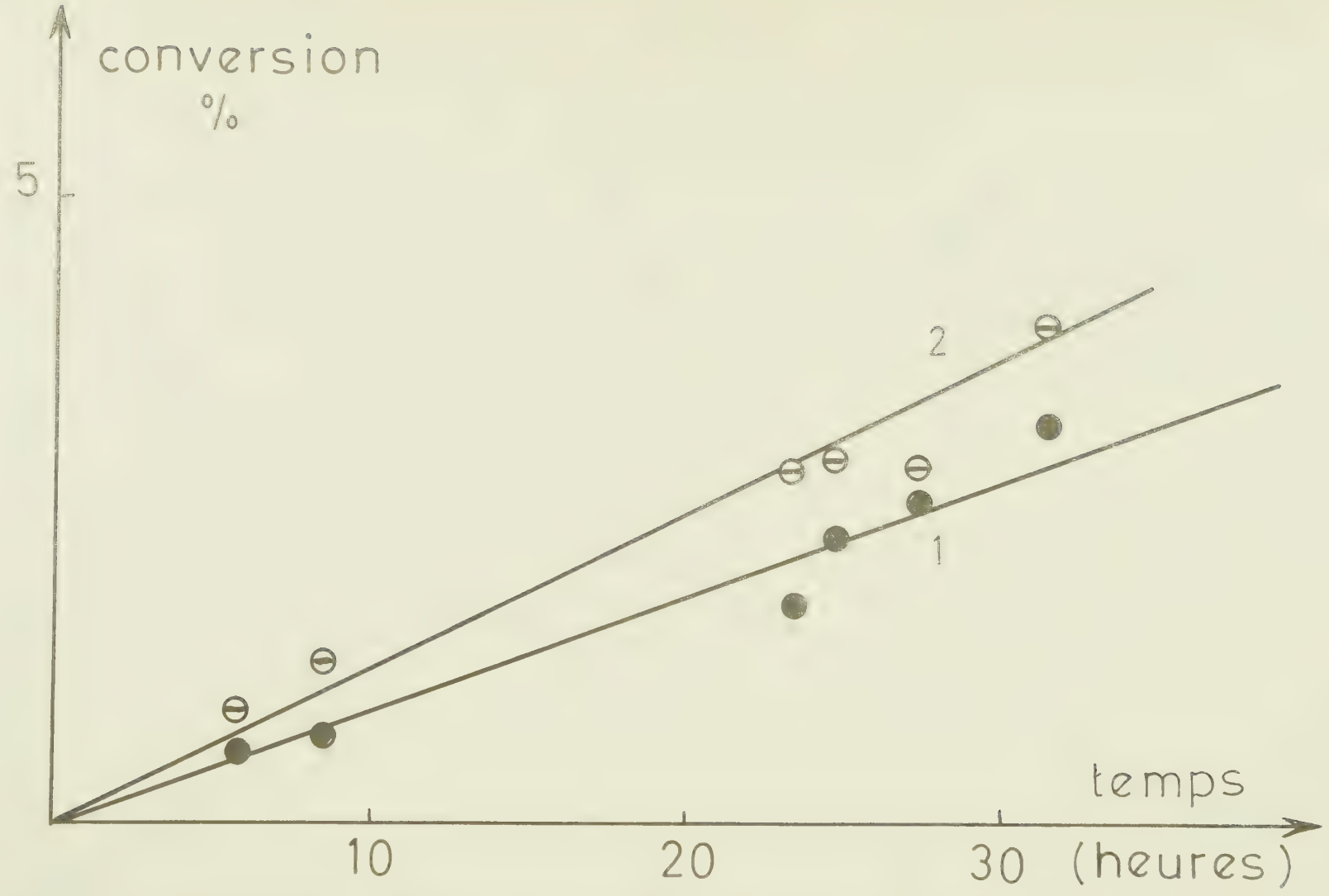


Figure 12 : Courbes de conversion du greffage et de l'homopolymérisation
I = 530 rad mn^{-1} ; θ = 40°C
1 : Poly(acétate de vinyle) homopolymérisé
2 : " " " " greffé

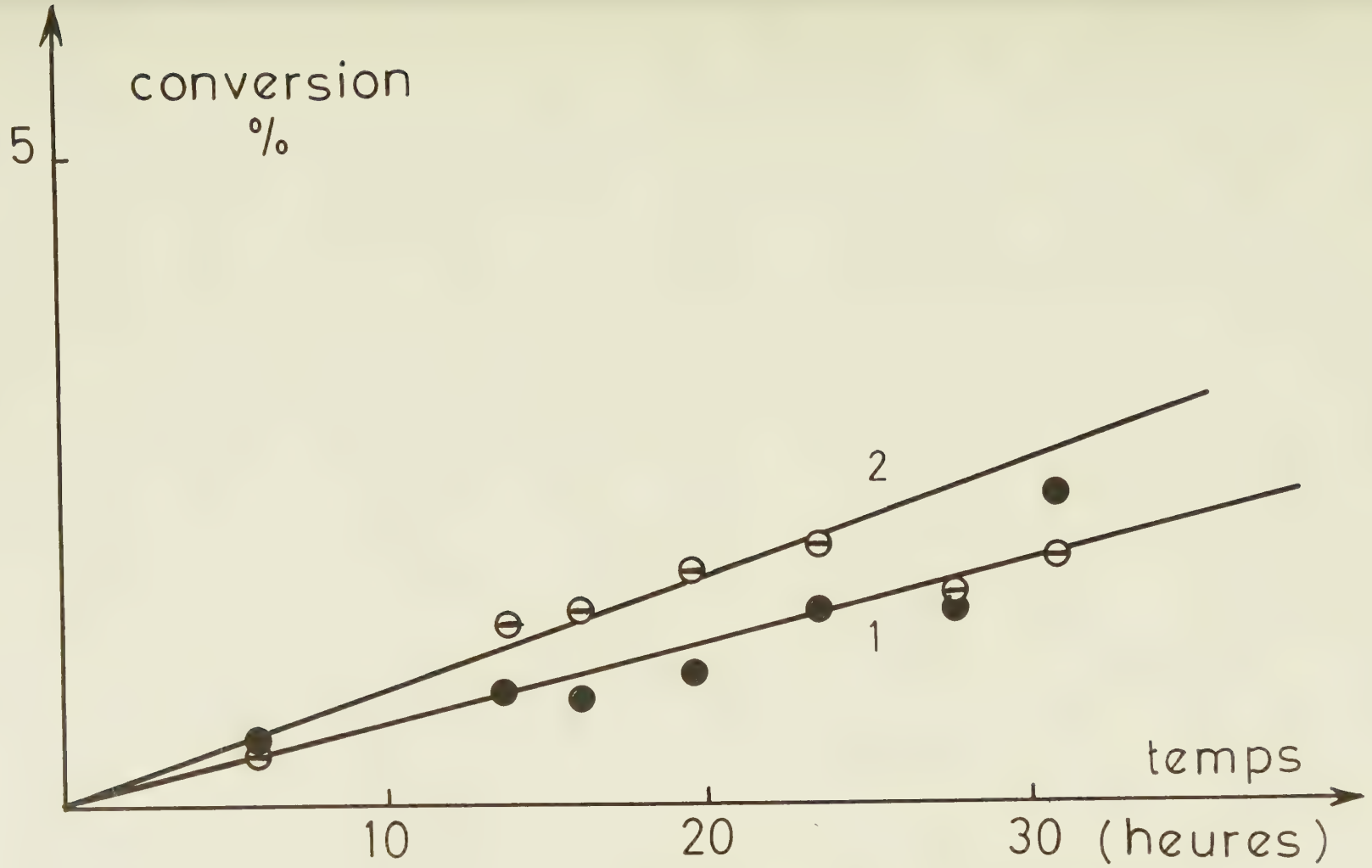


Figure 13 : Courbes de conversion du greffage et de l'homopolymérisation
I = 530 rad mn^{-1} ; θ = 60°C
1 : Poly(acétate de vinyle) homopolymérisé
2 : " " " " greffé

La figure 14 présente les résultats obtenus lors de la précipitation fractionnée d'un mélange d'homopolymères nitrocellulose-poly(acétate de vinyle) 68/32 en poids. Jusqu'à un γ égal à 0,8, les fractions précipitées sont constituées de nitrocellulose pure. Au-delà de ce γ, l'addition d'un excès de chloroforme ne permet pas de précipiter du polymère. La dernière fraction est recueillie après évaporation des solvants. Cette fraction devrait être à priori constituée uniquement de poly(acétate de vinyle). Or, en fait l'analyse infra-rouge indique qu'elle contient 75,5 % de poly(acétate de vinyle)et 24,5 % de nitrocellulose. Nous attribuons ce résultat à ce que :

- d'une part, pour un γ égal à 0,8, la précipitation de la nitrocellulose n'est pas complète. Nous avons vérifié que, pour ce γ, seulement 90 % de la nitrocellulose initialement présente dans une solution à 3 % dans l'acétone était précipitée.
- d'autre part, étant donné le degré élevé de compatibilité de ces deux polymères, les interactions entre la nitrocellulose et le poly(acétate de vinyle) sont suffisamment importantes pour qu'il y ait entraînement.

Ceci constitue un inconvénient de la méthode de séparation. Il n'est pas possible d'affirmer que toute la nitrocellulose qui n'est pas engagée dans le copolymère, a pu être séparée du copolymère greffé.et les résultats sont donc peut-être entachés d'une erreur par défaut (en nitrocellulose).

La précipitation fractionnée a été effectuée sur des résidus de l'extraction par le chloroforme de produits obtenus

- sous 155 rad mn^{-1} à 20°C pour des doses variables ;
- sous 530 rad mn^{-1} à 20, 40 et 60°C pour une dose de 0,9 Mrad.

La concentration initiale des solutions de nitrocellulose dans l'acétate de vinyle est 3,33 moles %.

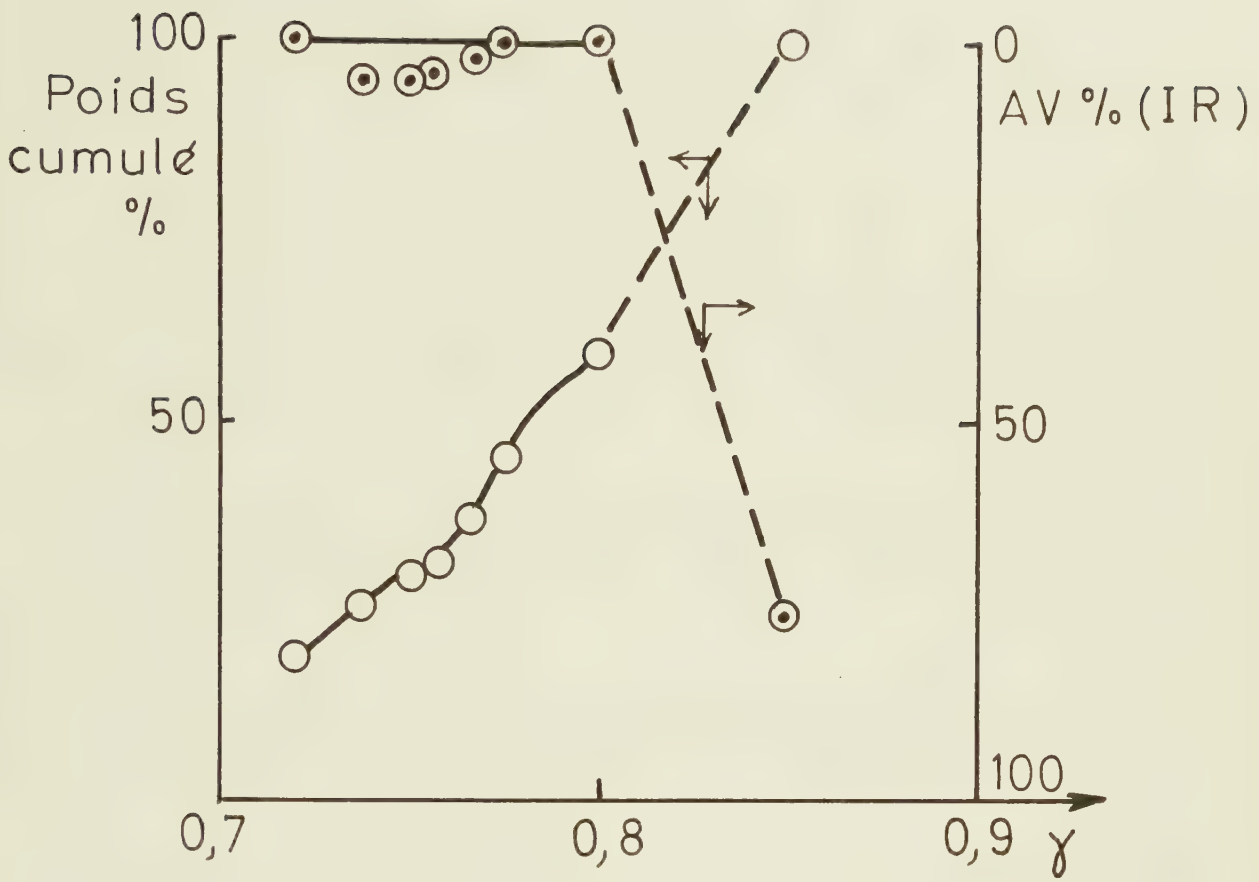


Figure 14 : Précipitation fractionnée par le couple acétone-chloroforme d'un mélange d'homopolymères nitrocellulose-poly(acétate de vinyle) 68/32.

Nous avons donné, à titre d'exemple, sur la figure 15, une courbe de poids cumulé en fonction de γ ainsi que la composition des fractions correspondantes, déterminées par analyse infra-rouge. Les quatre premières fractions précipitées (correspondant à 35 % du poids cumulé) sont très pauvres en poly(acétate de vinyle) et de composition sensiblement constante [< 5 % de poly(acétate de vinyle)]. Les fractions suivantes sont progressivement enrichies en poly(acétate de vinyle) mais contiennent généralement moins de 20 % de poly(acétate de vinyle). La dernière fraction (qui représente 45 % du résidu de l'extraction par le chloroforme) a été obtenue après évaporation des solvants et non, par précipitation.

Nous avons considéré que les premières fractions précipitées, contenant moins de 5 % de poly(acétate de vinyle) correspondaient à la nitrocellulose non engagée dans le copolymère.

La figure 16 montre comment varie, en fonction de la dose, le pourcentage de nitrocellulose engagée dans le copolymère. Nous voyons qu'il augmente tout d'abord linéairement avec la dose puis tend asymptotiquement vers 100 %. Nous remarquons (Fig. 16) que la quantité de nitrocellulose greffée ne dépend pas des conditions d'irradiation : température et débit de dose.

A partir de ces données, nous pouvons évaluer le rendement radiochimique de disparition de la nitrocellulose $G_{(-NC)}$. Pour ce calcul, nous avons supposé que la masse moléculaire moyenne en nombre de la nitrocellulose engagée dans le copolymère greffé est égale à celle du polymère irradié à la même dose (voir paragraphe IV.1 et Fig. 24). Nous admettons également, que la disparition de chaque chaîne de nitrocellulose donne naissance à un seul macroradical $P^{\cdot}$ amorçant le greffage. Ces deux hypothèses ne sont vérifiées qu'en première approximation.

Le nombre n de macromolécules greffées pour une dose donnée D exprimée en rad s'obtient de la manière suivante :

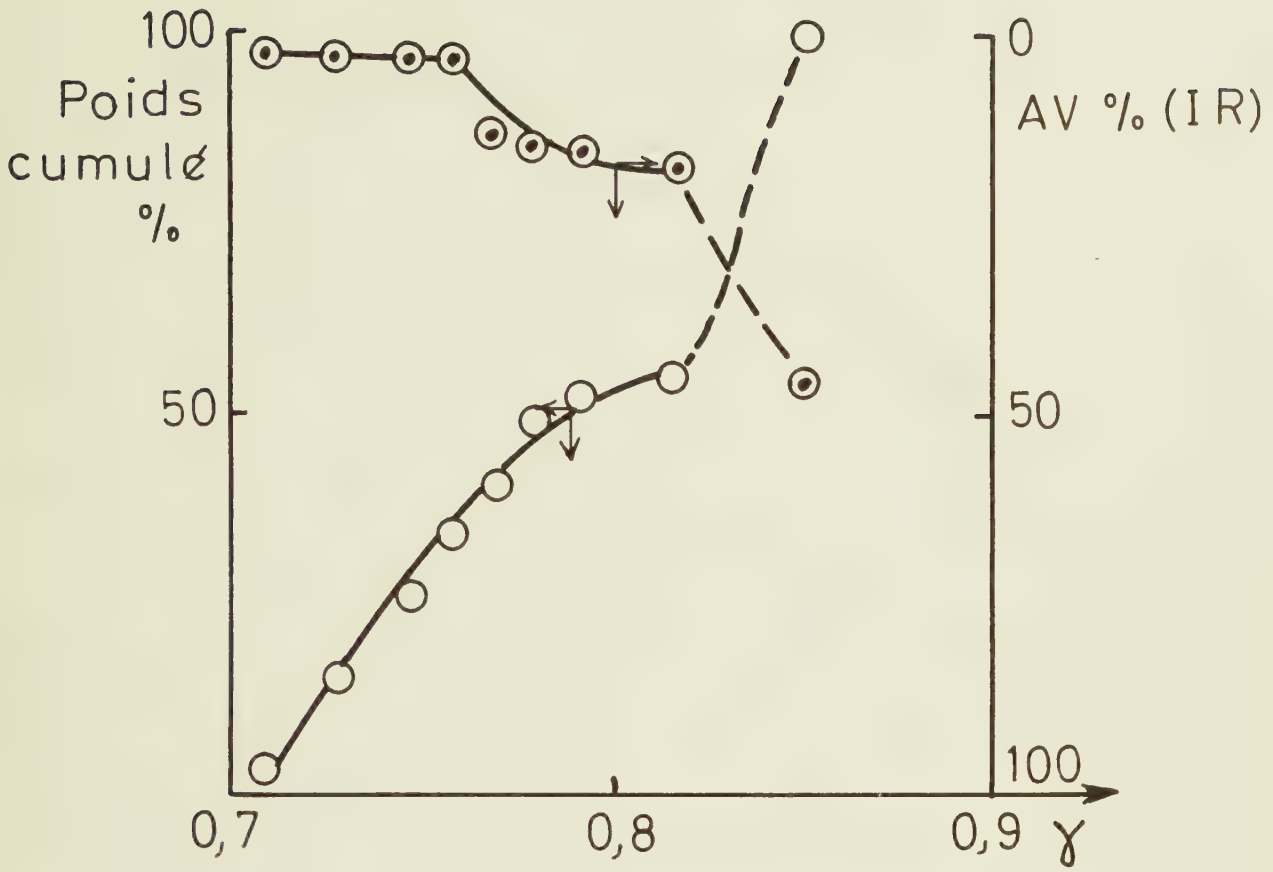


Figure 15 : Précipitation fractionnée par le couple acétone-chloroforme d'un résidu de l'extraction par le chloroforme
(NC) = 3,33 moles % ; I = 155 rad mn^{-1} ;
θ = 20°C ; D = 0,67 Mrad.

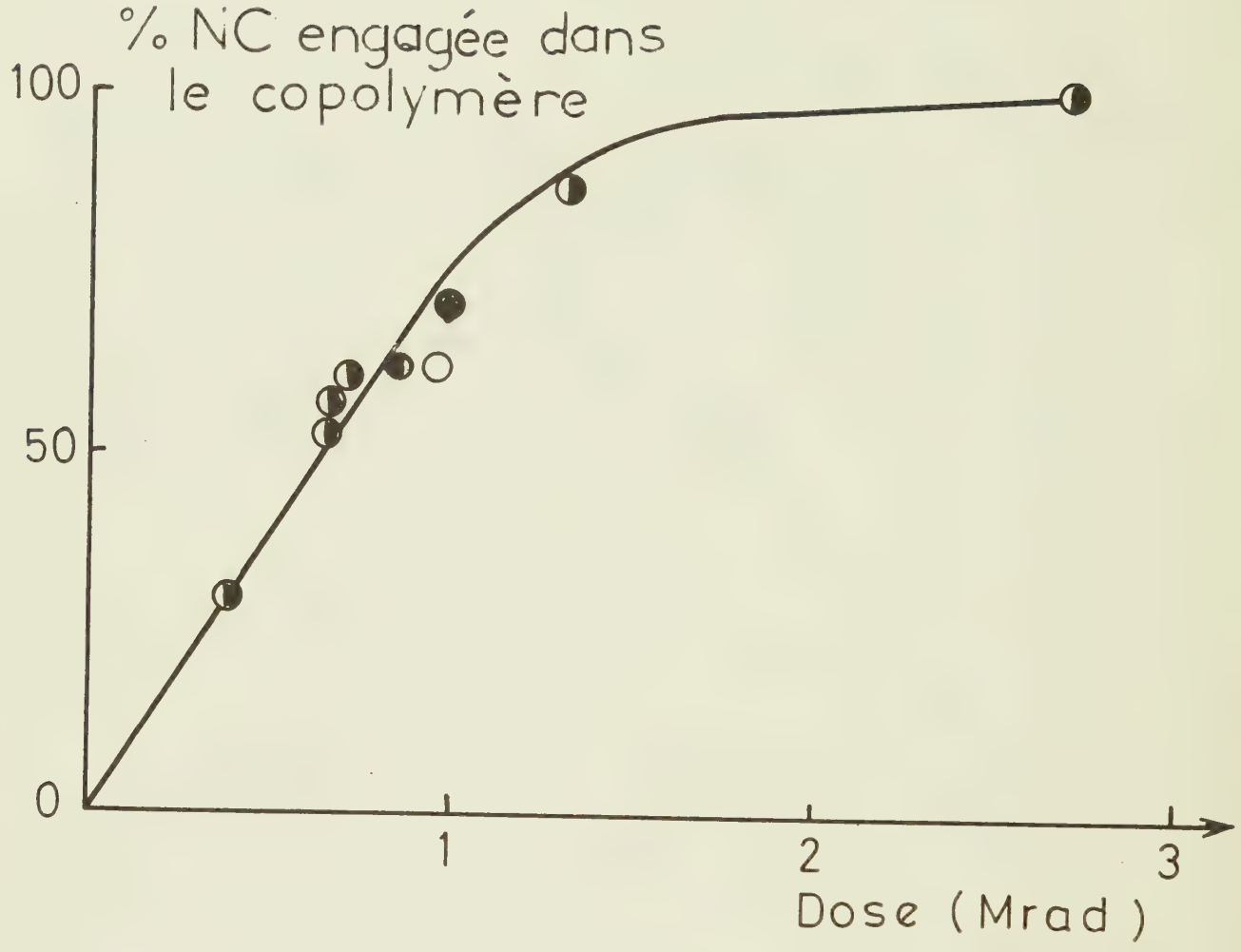


Figure 16 : Courbe de variation de la fraction de nitrocellulose engagée dans le copolymère en fonction de la dose dans le cas du greffage de l'acétate de vinyle sur la nitrocellulose

- ◑ 155 rad mn^{-1} 20°C
- ◐ 530 " 20°C
- ● 530 " 40°C
- ○ 530 " 60°C

$$n = \frac{\%\ \text{NC engagée dans le copolymère}}{100} \times \frac{N_A}{M_n}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro

$G_{(-NC)}$ pour 100 eV est donné par

$$G_{(-NC)} = \frac{n \times 100}{D \times 6{,}25 \times 10^{13}}$$

$6{,}25 \times 10^{13}$ représente un rad exprimé en électron-volts.

Nous remarquons sur la figure 16 que pour une dose de 1 Mrad, 75 % de la nitrocellulose est engagée dans le copolymère tandis que, dans le cas du greffage du styrène, (voir paragraphe IV.6.2.1. et figure 45) pour la même dose, seulement 14,5 % de la nitrocellulose initiale sont greffés. Cela correspond à $G_{(-NC)} = 34$ pour le greffage de l'acétate de vinyle [$G_{(-NC)} = 6{,}6$ dans le cas du styrène]. Cette valeur trop élevée résulte probablement du fait qu'une partie de la nitrocellulose est entraînée par le copolymère greffé lors de la précipitation fractionnée. Il est également possible que le radical chaîne croissante de l'acétate de vinyle, qui est très réactif, puisse amorcer de nouveaux greffons par transfert sur la nitrocellulose.

III. 2. POLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE EN PRESENCE DE NITRATE D'ISOAMYLE

L'effet retardateur de la nitrocellulose sur la polymérisation de l'acétate de vinyle et l'énergie d'activation négative de la réaction pourraient s'expliquer par un transfert désactivant mettant en jeu les groupement nitrates.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons entrepris l'étude de la polymérisation de l'acétate de vinyle en présence d'un modèle de la nitrocellulose, le nitrate d'isoamyle. Le choix de ce composé a été guidé par sa relative stabilité par rapport aux autres nitrates organiques.

III. 2.1. Influence du temps d'irradiation et de la concentration en nitrate d'isoamyle

La figure 17 représente les courbes de conversion obtenues en présence de teneurs variables de nitrate d'isoamyle. On voit que toutes les courbes sont linéaires et que la vitesse diminue quand la concentration du nitrate d'isoamyle augmente. La courbe 2 de la figure 6 (voir p. 34) représente, en coordonnées logarithmiques, la variation de la vitesse en fonction de la concentration du nitrate d'isoamyle (NIA). La vitesse satisfait à la relation :

$$v = K(NIA)^{-0,60}$$

Il apparait donc que la vitesse de polymérisation de l'acétate de vinyle diminue moins rapidement en présence de nitrate d'isoamyle qu'en présence de nitrocellulose.

Pour tenir compte du fait que le nitrate d'isoamyle ne renferme qu'un groupement ONO_2 par molécule tandis que la nitrocellulose ayant un taux d'azote de 12,12 % renferme 2,29 groupements ONO_2 par motif anhydroglucose, nous avons représenté sur la figure 18, la variation du rapport

$\frac{V}{V_o}$ en fonction du nombre de groupements ONO_2 pour 100 moles

V est la vitesse de conversion pour une concentration donnée de composé nitré et V_o est la vitesse de conversion du monomère pur). On voit que l'effet inhibiteur de la nitrocellulose reste plus important que celui du nitrate d'isoamyle. Il semble donc que le ralentissement de la polymérisation de l'acétate de vinyle ne soit pas dû uniquement à la présence des groupements ONO_2. Ce point sera discuté plus loin.

Le radical acétate de vinyle étant très réactif, la polymérisation de ce monomère est très sensible à la moindre trace d'impuretés. Nous avons vérifié, pour le monomère que nous avons utilisé, l'influence du débit de dose sur la vitesse de polymérisation du monomère pur. Les irradiations n'ont été effectuées qu'à trois débits de dose : 6, 110 et

Figure 17 : Courbes de conversion de l'acétate de vinyle polymérisé en présence de nitrate d'isoamyle.

I = 110 rad mn^{-1} ; θ = 20°C

1 : acétate de vinyle ; 2 : 0,69 moles % NIA

3 : 1,38 moles % NIA ; 4 : 0,09 " % NIA

5 : 3,50 " % NIA ; 6 : 7,12 " % NIA

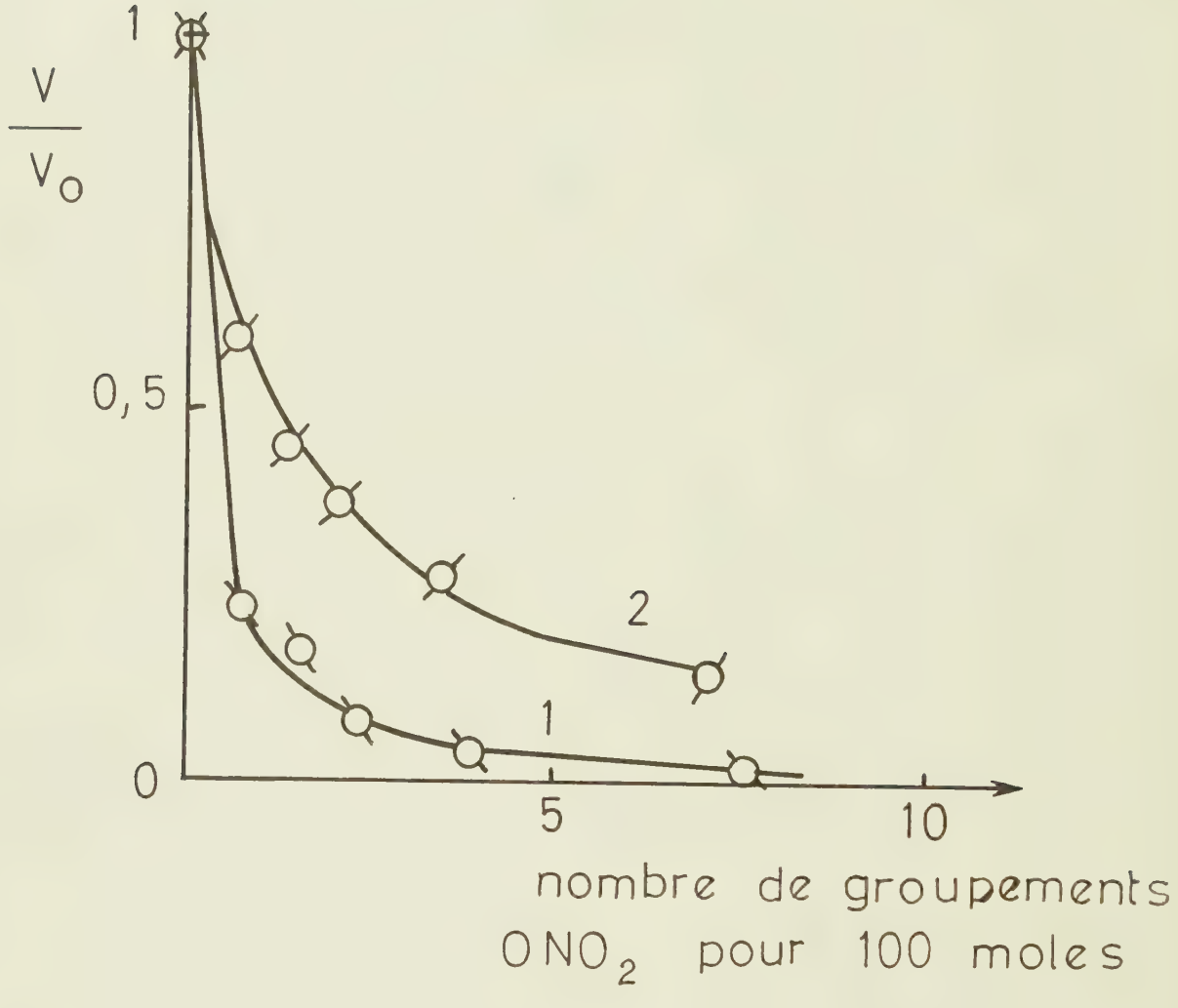


Figure 18 : Variation du rapport $\frac{V}{V_o}$ en fonction du nombre de groupements ONO_2 pour 100 moles.

1 : en présence de nitrocellulose ;

2 : en présence de nitrate d'isoamyle.

700 rad mn^{-1}. La courbe 4 de la figure 7 (p.35) représente ces résultats. Le coefficient α du débit de dose, déterminé à partir de ces trois points est de 0,55, valeur proche de la valeur classique 0,5.

III. 2.2. Détermination des masses moléculaires du poly(acétate de vinyle)

Les masses moléculaires du poly(acétate de vinyle) obtenu par irradiation du monomère pur et des mélanges renfermant du nitrate d'isoamyle, ont été déterminées à partir des mesures de viscosité dans l'acétone à 25°C et en utilisant l'équation donnée au paragraphe II.7.2.

III. 2.2.1. Masses moléculaires du poly(acétate de vinyle) obtenu par irradiation du monomère pur

La détermination des masses moléculaires du poly(acétate de vinyle) obtenu par irradiation du monomère pur permet d'avoir une estimation de la constante de transfert au monomère C_m, sachant que dans la polymérisation de l'acétate de vinyle, les réactions de terminaison se font à la fois par combinaison et par dismutation (38). Le degré de polymérisation DP est lié à la vitesse de polymérisation V par la relation :

$$\frac{1}{DP} = \frac{2k_{td} + k_{tc}}{2k_p^2} \frac{V}{(M)^2} + C_m$$

où M est la concentration du monomère, k_{td} et k_{tc} les constantes des réactions de terminaison par dismutation et par recombinaison. La figure 19 représente la variation de $\frac{1}{DP}$ en fonction de la vitesse de polymérisation de l'acétate de vinyle pur irradié sous 6, 110 et 700 rad mn^{-1}. La valeur de la constante de transfert au monomère ainsi déterminée est $C_m = 1,5 \times 10^{-4}$. Cette valeur élevée de la constante de transfert rend illusoire le calcul de $G(R^{\cdot})$ à partir des vitesses de polymérisation et des masses moléculaires.

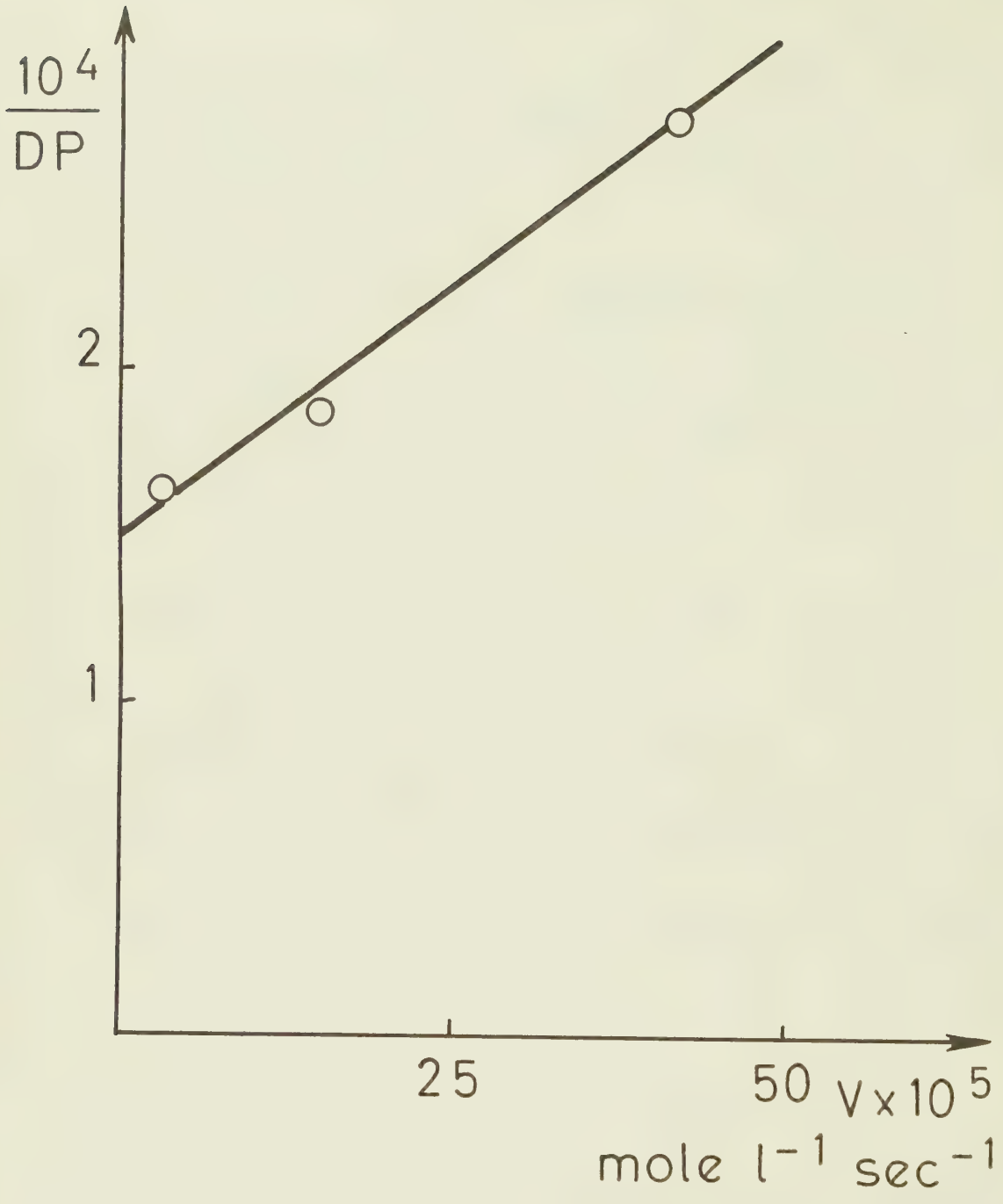


Figure 19 : Variation de l'inverse du degré de polymérisation en fonction de la vitesse de polymérisation de l'acétate de vinyle pur irradié sous différents débits de dose.

Nous donnons, dans le Tableau III des valeurs de C_m relevées dans la littérature.

Tableau III

Valeurs de la constante de transfert au monomère C_m dans la polymérisation de l'acétate de vinyle

Température (°C)	10^4 C_m	Référence
0	0,9	39
20	0,94	40
25	1,45	39
40	1,32	40
60	2,8	41-42
60	2,5	33
60	2,4	43
75	3,0	44
75	2,9	45

La valeur de C_m que nous avons déterminée est en relativement bon accord avec les valeurs relevées dans la littérature.

III. 2.2.2. Masses moléculaires du poly(acétate de vinyle) obtenu par irradiation de mélanges renfermant du nitrate d'isoamyle

Nous avons rassemblé dans le Tableau IV, les valeurs des masses moléculaires des poly(acétate de vinyle) obtenus en présence de nitrate d'isoamyle.

Tableau IV

Masses moléculaires du poly(acétate de vinyle) obtenu à partir de mélanges monomères-nitrate d'isoamyle

Concentration initiale moles % NIA	V mole $\ell^{-1}sec^{-1}x10^5$	$\frac{V}{V_o}$	$M_n x10^{-5}$	$\frac{M_n}{M_{no}}$
0	15,1	1	4,66	1
0,69	8,96	0,59	4,23	0,91
1,38	6,8	0,45	3,95	0,85
2,09	5,55	0,37	3,66	0,79
3,50	4,01	0,27	3,14	0,67
7,12	2,17	0,14	1,93	0,41

La courbe 2 de la figure 20 représente la variation de l'inverse du degré de polymérisation en fonction du rapport $\frac{(S)}{(M)}$ (S) et (M) étant respectivement la concentration en nitrate d'isoamyle et en acétate de vinyle. $\frac{1}{DP}$ croît tout d'abord linéairement avec la concentration en nitrate d'isoamyle, mais la valeur de l'inverse du degré de polymérisation, correspondant à la plus forte concentration en nitrate d'isoamyle, se situe au-dessus de la droite initialement déterminée. D'après l'équation de MAYO (46)

$$\frac{1}{DP} = \frac{1}{DP_o} + C_S\frac{(S)}{(M)}$$

La pente de la droite $\frac{1}{DP}$ en fonction de $\frac{(S)}{(M)}$ est la constante de transfert au nitrate d'isoamyle. En considérant la partie initiale de la courbe $\frac{1}{DP}$ en fonction de $\frac{(S)}{(M)}$, nous obtenons pour la constante de transfert $C_S = 2,5 \times 10^{-3}$.

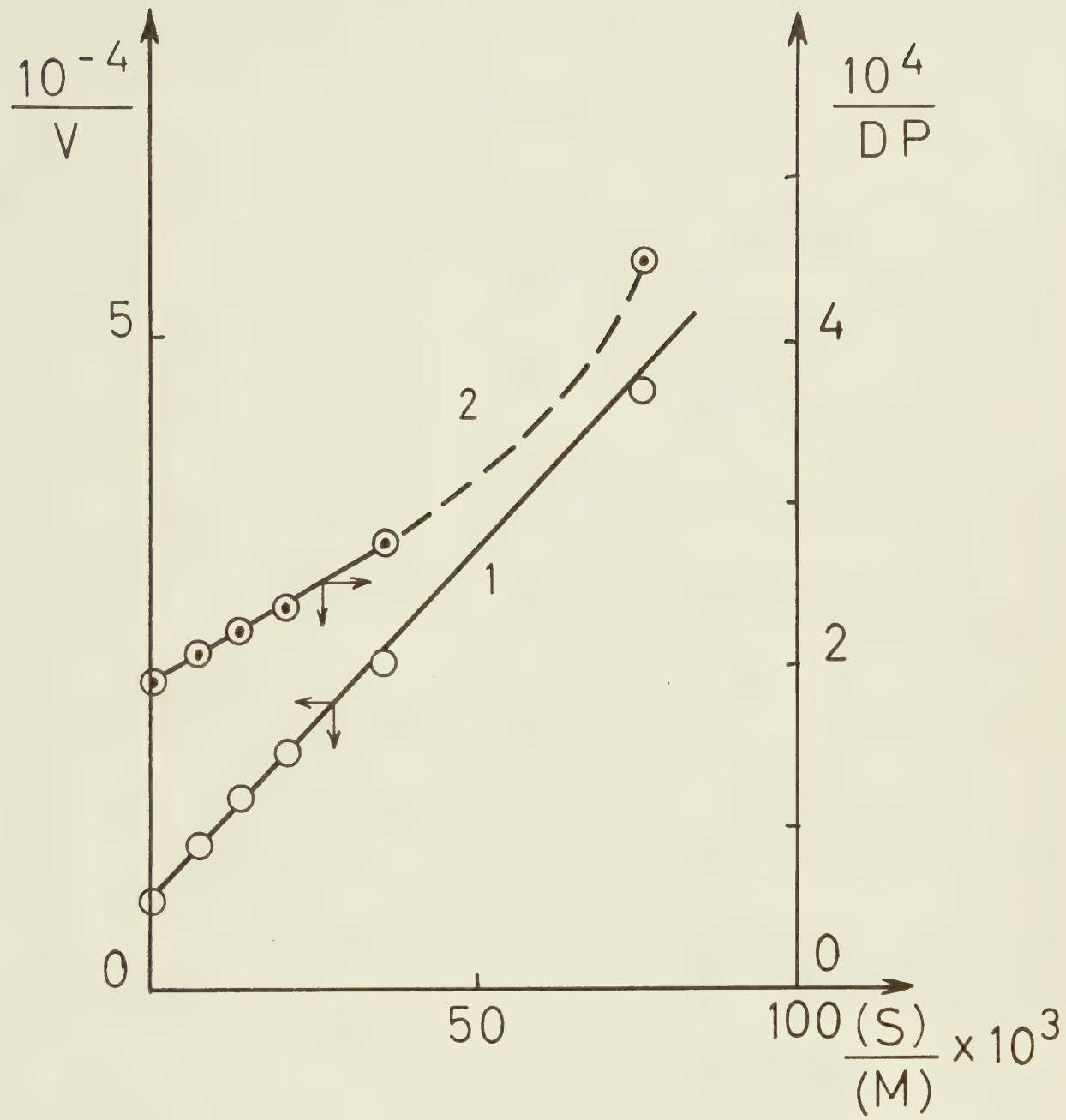


Figure 20 : Variation de $\frac{1}{V}$ et $\frac{1}{DP}$ en fonction de $\frac{(S)}{(M)}$ pour le système acétate de vinyle nitrate d'isoamyle.

A titre de comparaison, nous donnons dans le Tableau V, quelques valeurs de constantes de transfert au solvant, relevées dans la littérature pour l'acétate de vinyle.

Tableau V

Constantes de transfert au solvant C_S pour l'acétate de vinyle

Amorçage	Solvant	Température °C	C_S	Référence
/	Tetrachlorure de carbone	0	0,15	47
γ	"	20	0,47	22
Peroxyde de benzoyle ou AIBN (0,005 M)		45	0,76	33
		60	0,96	33
		75	1,05	33
	Nitrométhane	60	0,23	33
		75	0,26	33
	Benzène	60	$1,2 \times 10^{-4}$	33
		75	$1,4 \times 10^{-4}$	33
	Méthanol	60	6×10^{-4}	33
	Ethanol	60	$2,5 \times 10^{-3}$	33
	Tert Butanol	60	$1,3 \times 10^{-4}$	33
	Dihydromyrcène	60	$7,3 \times 10^{-2}$	48
	Isopropylbenzène	60	10^{-2}	48

III. 2.3. Discussion

LINDEMAN (49) a proposé une classification des différentes conséquences cinétiques qui peuvent résulter du transfert de chaîne en considérent les valeurs relatives des constantes de vitesses des réactions de propagation k_p, de transfert k_{tr}, et de réamorçage k_{ps}. Nous avons résumé cette classification dans le Tableau VI.

Tableau VI

Effet de l'importance relative des constantes de vitesse sur la vitesse globale et sur le degré de polymérisation d'après LINDEMAN (49)

Valeurs relatives des constantes de vitesse	Définition	Effet sur la vitesse de polymérisation	Effet sur le degré de polymérisation
$k_p >>> k_{tr}$ $k_{ps} \simeq k_p$	Transfert de chaîne normal	Sans changement	Diminution
$k_p >>> k_{tr}$ $k_{ps} < k_p$	Ralentissement	Diminution	Diminution
$k_p <<< k_{tr}$ $k_{ps} \simeq k_p$	Formation de télomère	Sans changement	Forte diminution
$k_p <<< k_{tr}$ $k_{ps} < k_p$	Transfert de chaîne dégradant	Forte diminution	Forte diminution

La diminution de la vitesse de polymérisation et des masses moléculaires observées dans la polymérisation de l'acétate de vinyle en présence de nitrate d'isoamyle indique que ce dernier agit en tant qu'agent de transfert dégradant.

La cinétique de la polymérisation retardée a été étudiée par de nombreux auteurs (33, 48 à 57). Ces études ont souvent porté sur la polymérisation de l'acétate de vinyle (33, 48-54). Etant donné la haute réactivité du radical acétate de vinyle et la faible réactivité de sa double liaison, les radicaux résultant du transfert ont en général une réactivité plus faible. Il en résulte un ralentissement de la réac-

tion et parfois même une terminaison de la chaîne.

Au contraire dans le cas d'une polymérisation radiochimique, où le monomère et le solvant participent l'un et l'autre à la réaction d'amorçage, la vitesse de cette réaction peut dépendre de la concentration de l'additif. Toutefois, dans nos expériences, la concentration en nitrate d'isoamyle était au plus égale à 7,12 moles %, il est donc possible de négliger sa contribution à la vitesse d'amorçage.

L'expression classique de la vitesse de polymérisation $V = k_p\, k_t^{-1/2}\, V_a^{1/2}(M)$ implique les hypothèses suivantes :

- k_p est indépendant de la longueur de chaîne ;
- k_t est indépendant de V_a ;
- toutes les espèces actives disparaissent par des réactions bimoléculaires.

Considérant cette dernière hypothèse, il y a deux cas importants où cette condition est en défaut :

a) Les espèces actives peuvent donner lieu à des réactions de terminaison monomoléculaires et si ce mécanisme de terminaison est prépondérant, la vitesse de polymérisation tend à devenir proportionnelle à la vitesse d'amorçage

$$V = k_p k_m^{-1}\, V_a\, (M)$$

k_m étant la constante de terminaison monomoléculaire.

b) La terminaison peut résulter du transfert des chaînes croissantes à une impureté ou un intercepteur tel que le produit de réaction n'assure pas la propagation de la chaîne. Ce mécanisme se manifeste en particulier pour les polymérisations radiochimiques procédant par un mécanisme ionique et qui sont retardées par des traces d'eau. WILLIAMS et coll. (58) ont fait une analyse cinétique détaillée de ce mécanisme de terminaison dans la polymérisation cationique du styrène et de l'α méthylstyrène mais les équations proposées sont également applicables

à une polymérisation radicalaire. Lorsque les mécanismes de terminaisons bimoléculaires et par transfert coexistent, la vitesse de polymérisation est donnée par :

$$V = \frac{V_a \, k_p \, (M)}{(V_a \, k_t)^{1/2} + k_{tr}(S)} \qquad (1)$$

(S) étant la concentration de l'additif et k_{tr}, la constante de la réaction de transfert soit en inversant et en posant

$$\frac{k_{tr}}{k_p} = C_S$$

$$\frac{1}{V} = \frac{k_t^{1/2}}{V_a^{1/2} \, k_p (M)} + \frac{1}{V_a} \, C_S \frac{(S)}{(M)} \qquad (2)$$

Pour les variations de la vitesse de polymérisation avec la concentration de l'additif (S), à débit de dose constant, l'équation (2) devient :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_o} + \frac{1}{V_a} \, C_S \frac{(S)}{(M)} \qquad (3)$$

où V_o est la vitesse de polymérisation non retardée quand $(S) = 0$.

L'équation (3) montre que si, comme pour les travaux sur la polymérisation retardée, cités plus haut, la vitesse d'amorçage de la polymérisation radiochimique peut être considérée comme constante, l'inverse de la vitesse de polymérisation sera proportionnelle à la concentration de l'additif.

Nous avons représenté sur la courbe 1 de la figure 20 (p.57) la variation de l'inverse de la vitesse de polymérisation observée en présence de nitrate d'isoamyle en fonction de $\frac{(S)}{(M)}$. Nous voyons que $\frac{1}{V}$ augmente linéairement avec la concentration, ce qui, d'après l'équation (3) ci-dessus, signifie

que le rapport $\frac{C_S}{V_a}$ est constant.

Nous avons déjà signalé au paragraphe précédent que la valeur de l'inverse du degré de polymérisation correspondant à la plus forte concentration en nitrate d'isoamyle se situe au dessus de la droite initialement déterminée. Cela signifie que la vitesse d'amorçage pour cette concentration en nitrate d'isoamyle est plus petite que la vitesse d'amorçage aux concentrations inférieures.

D'après l'équation (3) ci-dessus, la pente de la courbe $\frac{1}{V}$ en fonction de $\frac{(S)}{(M)}$ est égale à $\frac{C_S}{V_a}$. Nous pouvons donc avoir une estimation de la valeur de la vitesse d'amorçage pour les mélanges contenant au plus 3,5 moles % de nitrate d'isoamyle. On trouve ainsi : $V_a = 4,6 \times 10^{-9}$ mole ℓ^{-1} sec^{-1}. En présence de 7,12 moles % de nitrate d'isoamyle, la vitesse d'amorçage est plus petite. Il est possible qu'il se produise dans ce système un transfert d'énergie de l'acétate de vinyle au nitrate d'isoamyle, et que les radicaux ainsi formés ne soient pas capables d'amorcer la polymérisation de l'acétate de vinyle.

III. 3. ETUDE DES PROPRIETES DES COPOLYMERES GREFFES NITROCELLULOSE POLY(ACETATE DE VINYLE)

Nous avons examiné les propriétés suivantes des copolymères greffés :

- limites de solubilité ;
- température de transition vitreuse.

Le domaine de composition des copolymères étant relativement étroit : 100 à 60 % nitrocellulose - 0 à 40 % poly(acétate de vinyle), nous avons comparé les propriétés de ces copolymères à celles de la nitrocellulose non modifiée.

III. 3.1. Limites de solubilité

La nitrocellulose et les différents copolymères étaient dissous dans l'acétate d'éthyle. Le précipitant était ajouté à l'aide d'une microburette. Les valeurs des γ de précipitation correspondant à l'apparition du louche, ont été déter-

minés pour deux concentrations initiales de polymère 1 et 3 % (g pour 100 cm^3).

Les précipitants que nous avons utilisés, peuvent être classés en deux groupes :

- précipitants des deux homopolymères : hexane et éther ;
- précipitants de la nitrocellulose mais solvants du poly(acétate de vinyle) : tetrachlorure de carbone, chloroforme et chlorure de méthylène.

Nous n'avons pas trouvé de précipitant du poly(acétate de vinyle) qui ne soit pas, également, précipitant de la nitrocellulose.

Les valeurs des γ de précipitation pour les deux concentrations initiales étudiées, sont données dans le Tableau VII.

Tableau VII

Valeurs des γ de précipitation pour des copolymères greffés nitrocellulose-poly(acétate de vinyle) (fractions) en solution dans l'acétate d'éthyle

Précipitant / Polymère	Hexane	Ether	Tetrachlorure de carbone	Chloroforme	Chlorure de méthylène
Concentration initiale 3 %					
NC	0,474	0,796	0,677	0,574	0,750
10 % PAV	0,412	0,662	0,649	0,592	0,783
26 % PAV	0,354	0,565	0,636	0,633	0,865
30 % PAV	0,333	0,545	0,508	0,630	0,868
38 % PAV	0,310	0,545	0,592	0,649	0,871
PAV	0,355	0,683			
Concentration initiale 1 %					
NC	0,500	0,820	0,722	0,600	
10 % PAV	0,425	0,688	0,700	0,663	
26 % PAV	0,361	0,630	0,663	0,700	
30 % PAV	0,355	0,625	0,674	0,714	
38 % PAV	0,341	0,589	0,684	0,721	
PAV	0,375	0,714			

On peut remarquer que le chlorure de méthylène ne précipite les polymères que pour la concentration en polymère la plus élevée. Notons, également, que le tetrachlorure de carbone, cité comme non solvant du poly(acétate de vinyle) (59), ne conduit pas à la précipitation de ce polymère à partir des solutions dans l'acétate d'éthyle.

Ces mêmes résultats sont illustrés sur la figure 21 où nous avons représenté la variation du γ de précipitation en fonction de la composition des copolymères (concentration initiale dans l'acétate d'éthyle : 3 %).

Le poly(acétate de vinyle) est moins soluble que la nitrocellulose dans l'éther et dans l'hexane. La variation du γ d'apparition du louche en fonction de la composition, présente un minimum lorsque les précipitants sont l'éther et l'hexane. Dans le cas de l'éther, les γ de précipitation des copolymères sont inférieurs à ceux des deux homopolymères.

III. 3.2. Températures de transition vitreuse des copolymères greffés

Les températures de transition vitreuse T_v des copolymères ont été déterminées sur des échantillons en poudre. Les résultats sont présentés sur la figure 22. Nous n'avons pas pu déterminer les températures de transition vitreuse de la nitrocellulose et du copolymère greffé contenant 10 % de poly(acétate de vinyle) car ces copolymères commencent à se décomposer vers 150°C. Aucun phénomène thermique ne se manifeste en-dessous de cette température. La température de transition vitreuse du poly(acétate de vinyle) (T_v = 28°C) est celle communément admise dans la littérature pour ce polymère (59). On voit sur la figure 22 que la température de transition vitreuse diminue régulièrement quand le copolymère s'enrichit en poly(acétate de vinyle). Tout se passe comme si les branches greffées jouent le rôle d'un plastifiant polymérique pour la nitrocellulose.

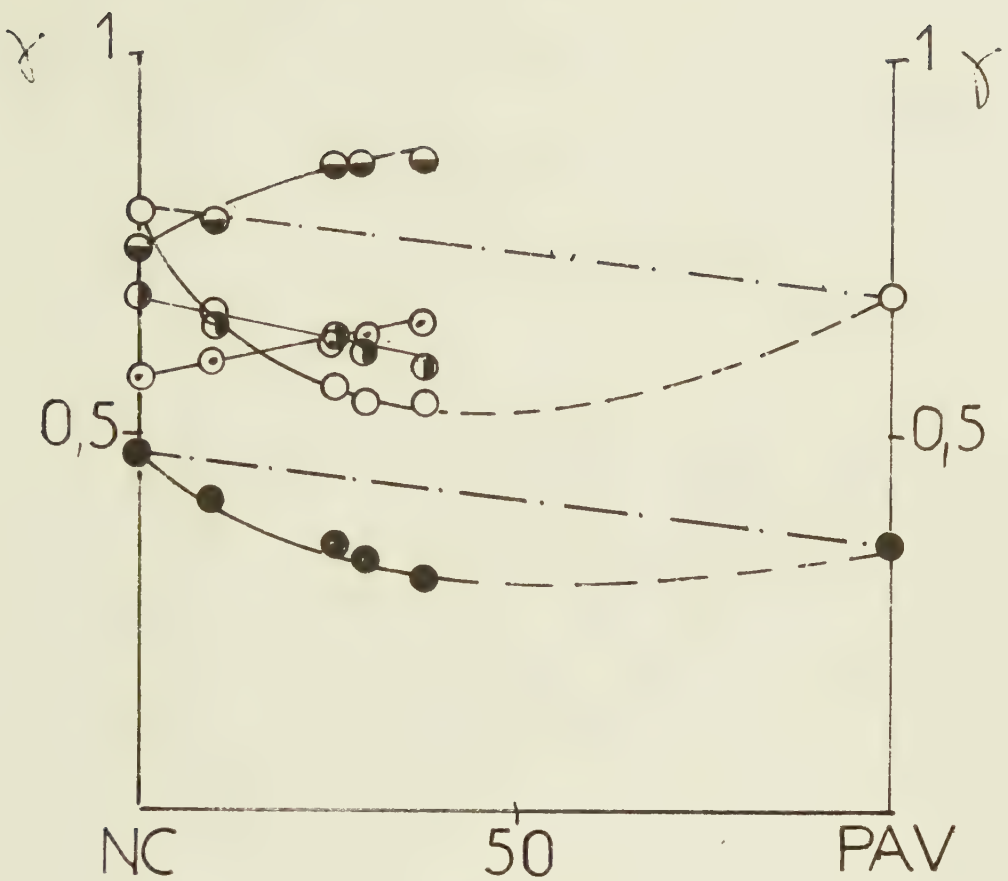


Figure 21 : Valeur de γ de l'apparition d'un louche pour des copolymères greffés nitrocellulose-poly-(acétate de vinyle) en solution dans l'acétate d'éthyle. (Concentration initiale 3 %).

- ● Hexane
- ○ Ether
- ◑ Tetrachlorure de carbone
- ⊙ Chloroforme
- ◒ Chlorure de méthylène

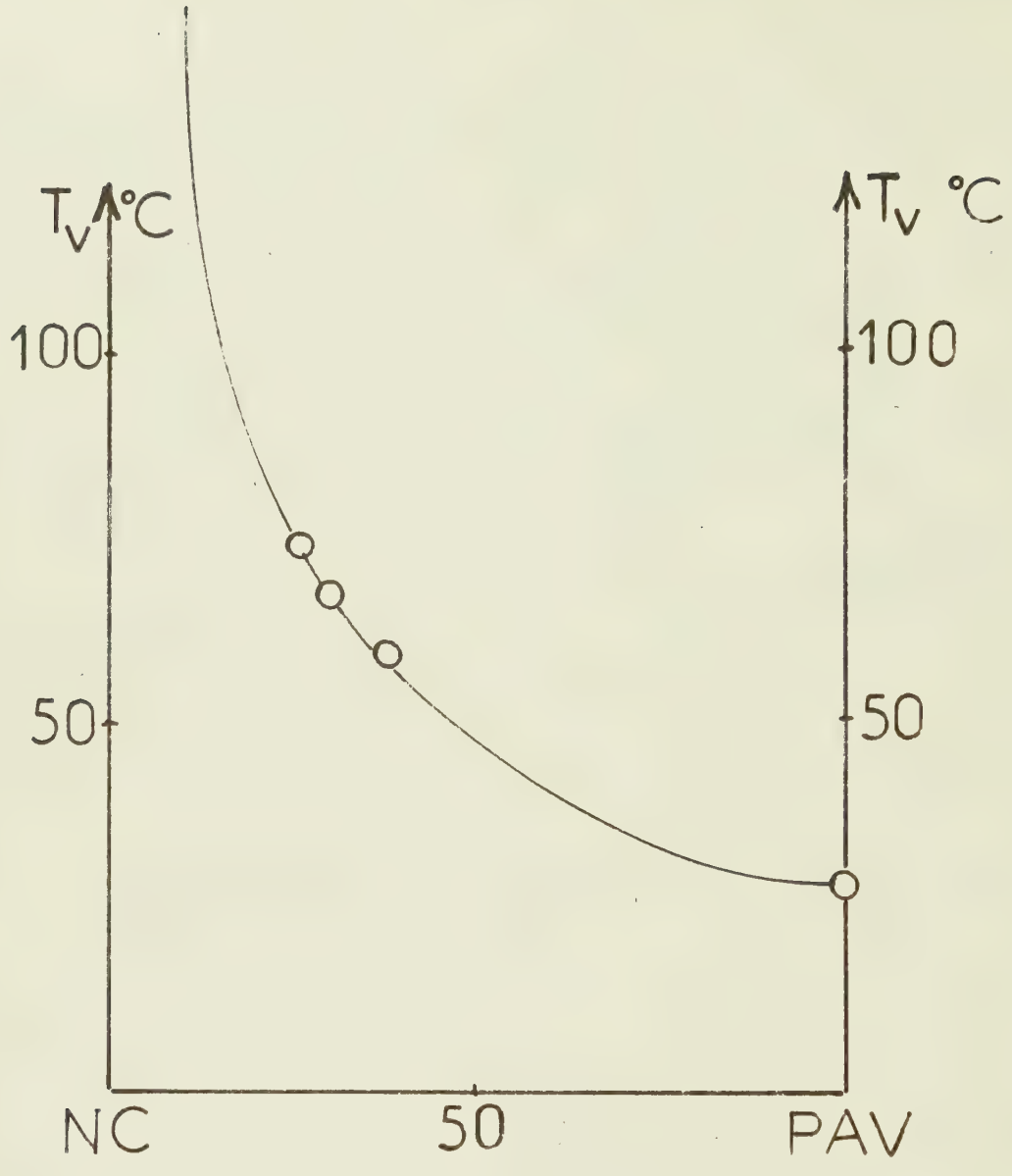


Figure 22 : Températures de transition vitreuse T_v des copolymères greffés nitrocellulose-poly(acétate de vinyle).

CHAPITRE IV

SYSTEME NITROCELLULOSE-STYRENE

RESULTATS

Le greffage de la nitrocellulose par le styrène a été effectué par la méthode radiochimique directe. La réaction se déroule en milieu hétérogène : monomère + film.

Comme nous l'avons déjà signalé, l'un des facteurs essentiels qui détermine la cinétique de greffage radiochimique sur des films de polymère est la diffusion du monomère à l'intérieur du film. Il est évident que pour favoriser le greffage, il convient de choisir des conditions opératoires telles que la réaction ne soit pas contrôlée par la diffusion, c'est-à-dire, telles que la vitesse de diffusion soit plus grande que la vitesse de greffage du monomère.

Nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus avec le styrène pur et exposerons les raisons qui nous ont amenés à ajouter du méthanol au mélange réactionnel.

IV. 1. GREFFAGE DE LA NITROCELLULOSE PAR LE STYRENE

Le taux de gonflement à l'équilibre de la nitrocellulose dans le styrène est 11 % à 25°C. La vitesse de gonflement est très faible, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est 90 heures.

Des ampoules, contenant le mélange nitrocellulose-styrène, ont été maintenues à 25°C, à l'abri de la lumière et ouvertes après des temps variables. Les films ainsi traités ont été séchés sous vide, jusqu'à poids constant. La courbe 1 de la figure 23 représente la variation du "taux de greffage" ainsi déterminé en fonction du temps de séjour à 25°C. Nous consta-

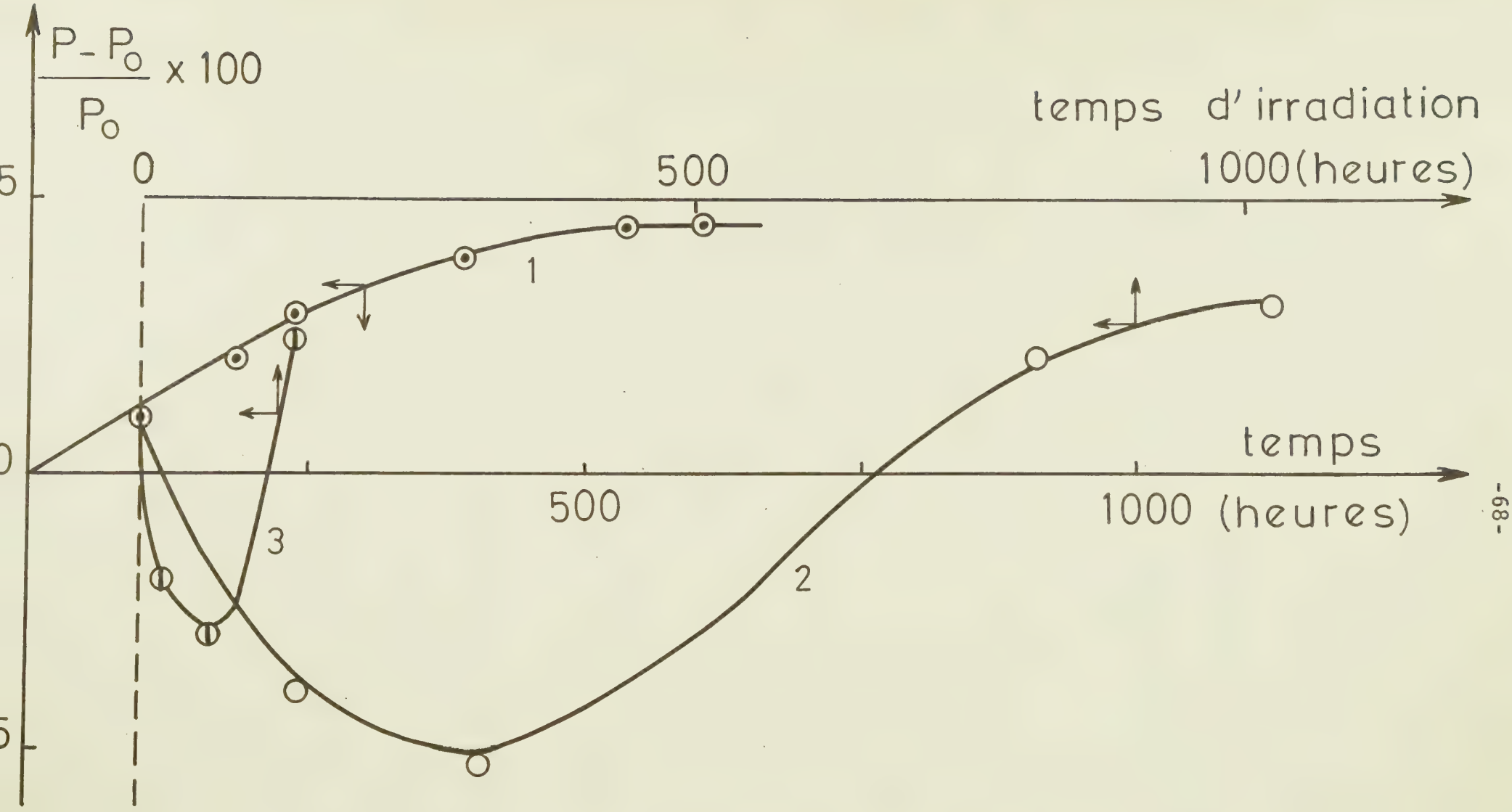


Figure 23 : Courbes de greffage de la nitrocellulose par le styrène

1	I = 0	θ = 25°C
2	I = 12 rad mn^{-1}	θ 20°C
3	I = 175 rad mn^{-1}	θ 20°C

tons que le taux de greffage augmente avec le temps et tend vers une limite égale à 4,5 % pour 500 heures.

L'homopolymérisation du styrène dans l'excès de monomère est très faible. La vitesse de conversion est 2×10^{-3} % h^{-1}.

Les courbes 2 et 3 de la figure 23 représentent les courbes de greffage radiochimique du styrène sur la nitrocellulose obtenues sous 12 et 175 rad mn^{-1} à 20°C. Nous constatons que, pour les deux débits de dose étudiés, ces courbes présentent un minimum. Ce phénomène semble être dû à une dégradation radioinduite de la nitrocellulose. Le styrène extrait les fractions de bas poids moléculaires formées. L'extraction est ensuite compensée par l'augmentation de poids due au greffage. Cependant, les taux de greffage obtenus restent faibles et ne dépassent pas 3 %.

Pour mettre en évidence, la dégradation sous rayonnement de la nitrocellulose, nous avons irradié le polymère sous vide et suivi la réaction par des mesures de viscosité. Les mesures étaient effectuées dans l'acétate de butyle à 25°C. La figure 24 représente la variation de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ en fonction de la dose. Nous constatons que $[\eta]$ diminue linéairement quand la dose augmente. La relation reliant la viscosité intrinsèque dans l'acétate de butyle et le degré de polymérisation de la nitrocellulose de taux d'azote 12,12 % est :

$$[\eta] = 8{,}58 \times 10^{-3}\ DP \quad \text{(réf. 60)}$$

$[\eta]$ en dℓ/g.

A partir de nos données, on peut calculer le nombre de ruptures de chaînes pour 100 eV.

Dans un gramme de nitrocellulose initiale, de degré de polymérisation DP_o, le nombre de liaisons entre les motifs anhydroglucose est :

$$n_o = \frac{N_A}{M}\left(1 - \frac{1}{DP_o}\right)$$

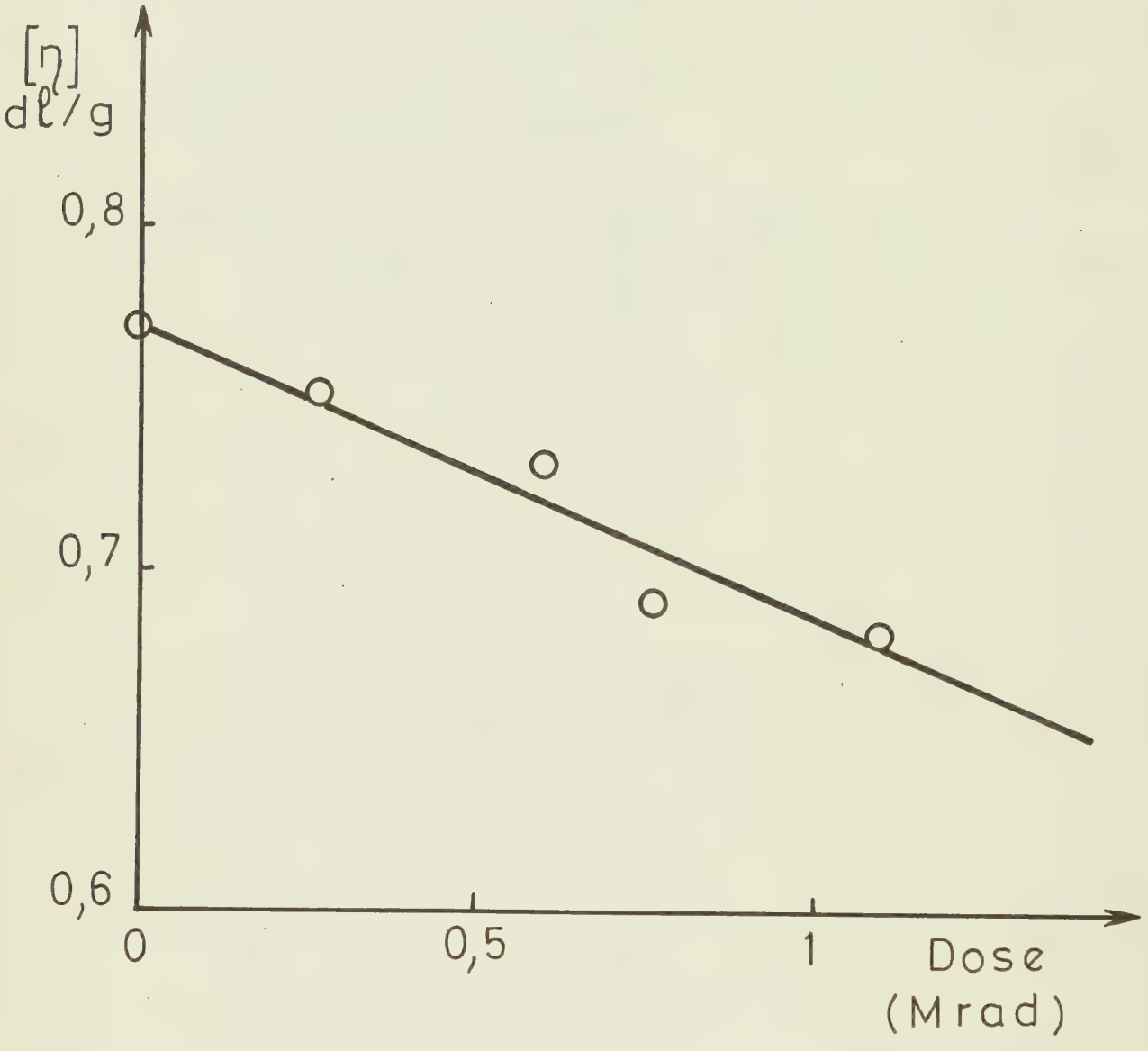


Figure 24 : Variation de la viscosité intrinsèque de la nitrocellulose irradiée en fonction de la dose.

$I = 110$ rad mn^{-1} ; $\theta = 20°C$

où N_A est le nombre d'Avogadro et M, la masse moléculaire élémentaire du motif anhydroglucose. Pour une dose donnée D (en rad), le degré de polymérisation est DP et le nombre de liaisons n est donné de la même façon par :

$$n = \frac{N_A}{M} \left(1 - \frac{1}{DP}\right)$$

le nombre de liaisons rompues est donc :

$$n_o - n = \frac{N_A}{M} \left(\frac{1}{DP} - \frac{1}{DP_o}\right)$$

et $G_{(rupt)}$ pour 100 eV est donné par :

$$G_{(rupt)} = \frac{n_o - n}{D} \times \frac{100}{6,25 \times 10^{13}}$$

$6,25 \times 10^{13}$ étant un rad exprimé en électron-volt
Nous trouvons $G_{(rupt)} = 5$.

Les courbes d'homopolymérisation du styrène sont linéaires. Les vitesses d'homopolymérisation sont 0,025 % h^{-1} et 0,11 % h^{-1} pour 12 et 175 rad mn^{-1} respectivement.

La réaction de greffage du styrène sur la nitrocellulose étant limitée en raison de la diffusion trop lente du monomère, nous avons utilisé comme agent de gonflement facilitant la pénétration du monomère dans le film, le méthanol.

L'étude du greffage du styrène sur la nitrocellulose, en utilisant comme milieu réactionnel, le mélange styrène-méthanol a été précédée d'une étude de la diffusion de ce mélange dans le polymère.

IV. 2. GONFLEMENT DE LA NITROCELLULOSE DANS LES MELANGES STYRENE-METHANOL

IV. 2.1. Influence de la concentration de méthanol dans les mélanges gonflants

Nous avons porté dans le Tableau VIII les résultats sur l'influence de la concentration en méthanol dans les

mélanges styrène-méthanol sur le gonflement de la nitrocellulose. Les mesures ont été effectuées à 25°C.

Tableau VIII

Gonflement des films de nitrocellulose dans les mélanges styrène-méthanol. θ = 25°C

Composition du mélange % de méthanol en volume	Taux de gonflement à l'équilibre %	Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre mn	Temps de demi-gonflement mn
0	11	5 400	1 080
1	13,5	300	60
2	17	50	20
5	25	45	7
10	32	10	2

Nous remarquons que l'addition d'une très petite quantité de méthanol augmente considérablement la vitesse de gonflement. Ainsi pour le mélange contenant 1 % de méthanol, le temps de demi-gonflement est 18 fois plus petit que pour le monomère pur.

Pour toutes les expériences que nous avons par la suite effectuées, nous avons utilisé comme mélange réactionnel, le mélange contenant 5 % de méthanol et 95 % de styrène.

IV. 2.2. Influence de l'épaisseur du film de nitrocellulose

Nous avons étudié le gonflement à 25°C, de films de nitrocellulose, d'épaisseur $\ell = 9 \times 10^{-3}$ et 20×10^{-3} cm. Le taux de gonflement à l'équilibre était de 25 % pour les deux films.

La représentation en coordonnées réduites (taux de gonflement en fonction de $t^{1/2}\ \ell^{-1}$) de l'absorption du mélange styrène-méthanol par la nitrocellulose est donnée sur la figure 25. Les courbes d'absorption obtenues pour les deux

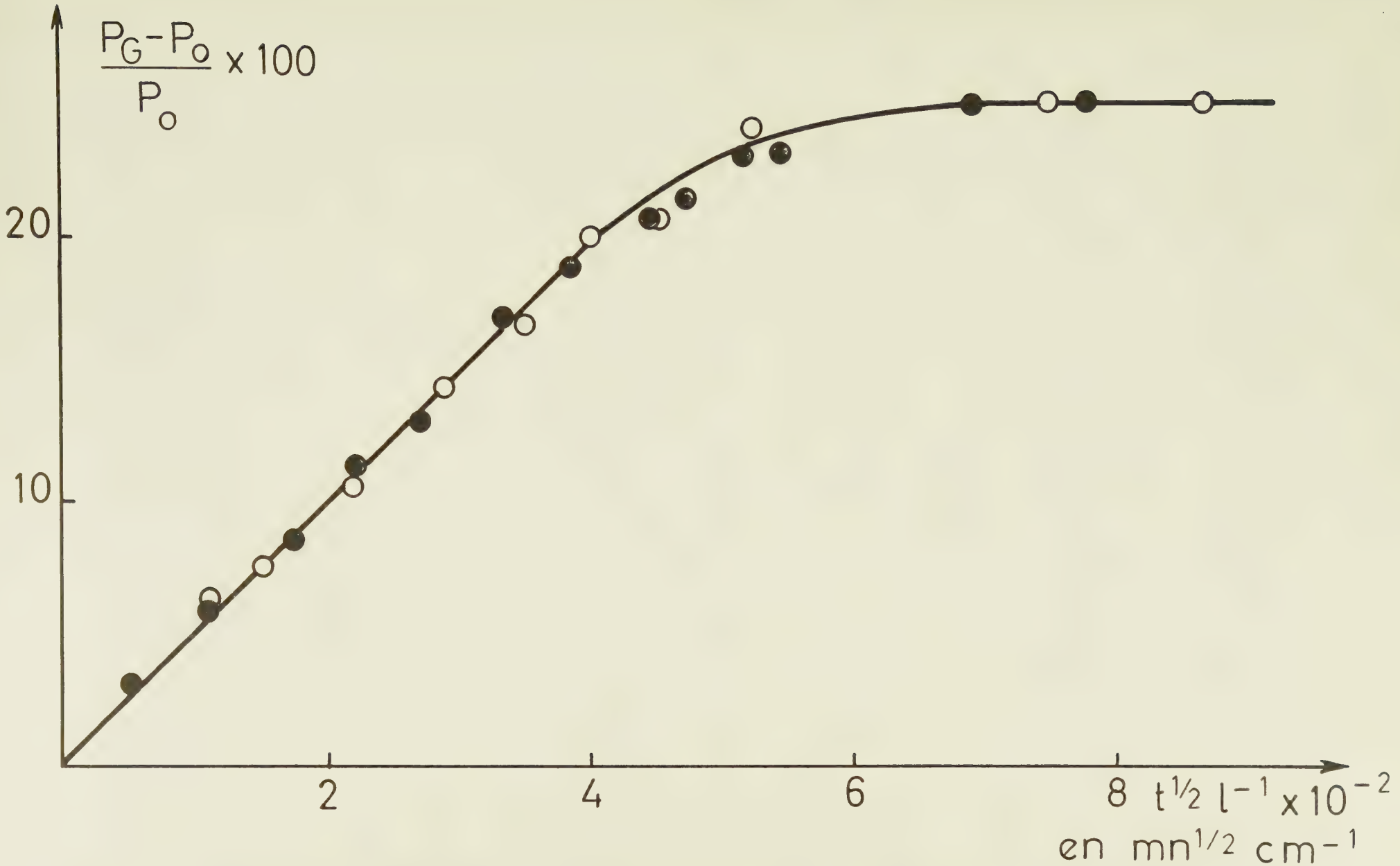


Figure 25 : Courbes de gonflement de la nitrocellulose dans le mélange styrène-méthanol : 95/5

○ e = 9×10^{-3} cm ; ● e = 20×10^{-3} cm

épaisseurs de films sont superposables et linéaires jusqu'à un taux de gonflement de 20 %, soit 80 %. Il semble donc que l'absorption du mélange styrène-méthanol se fasse suivant un processus fickien.

Les temps de demi-gonflement sont de 7 et de 26 mn repectivement pour les films d'épaisseur 9×10^{-3} et 20×10^{-3} cm. A partir de ces valeurs, nous obtenons une estimation du coefficient de diffusion $\mathcal{D}$ à l'aide de la relation suivante :

$$\mathcal{D} = \frac{0,04919}{(t_{1/2}\ \ell^{-2})} \qquad \text{(réf. 24)}$$

$\mathcal{D} = 1,37 \times 10^{-8}\ cm^2\ sec^{-1}$. Cette valeur est relativement proche de la valeur de $\mathcal{D}$ donnée dans la littérature pour le système nitrocellulose-vapeur d'eau (Tableau IX).

Tableau IX

Valeurs du coefficient de diffusion $\mathcal{D}$ de quelques systèmes polymère/diffusant

Température °C	Système polymère/diffusant	$\mathcal{D} \times 10^{-8} cm^2 sec^{-1}$	Réf.
39,8 19 mm Hg	Nitrocellulose/vapeur H_2O	1,8	61
39,8 36 mm Hg	" " "	2,2	61
39,8 22 mm Hg	Poly(acétate de vinyle) vapeur H_2O	12,7	61
35	Poly(acétate de vinyle)/ propane	0,48	62

IV. 2.3. Influence de la température de gonflement

Le gonflement a été examiné à 0, 25, 40 et 60°C. Le taux de gonflement à l'équilibre de la nitrocellulose dans le mélange réactionnel, est indépendant de la température et

égal à 25 %. Nous avons porté dans le Tableau X, les valeurs des temps nécessaires pour atteindre l'équilibre et des temps de demi-gonflement $t_{1/2}$.

Tableau X

Influence de la température sur le gonflement de la nitrocellulose dans le mélange styrène-méthanol

Température de gonflement °C	Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre mn	$t_{1/2}$ mn
0	150	26
25	45	7
40	30	4
60	15	2

La figure 26 représente le diagramme d'Arrhénius correspondant ($1/t_{1/2}$ en fonction de 1/T°K). L'énergie d'activation de diffusion $E^{\neq}_D$ est égale à 7,2 kcal mole^{-1}. A titre de comparaison, nous avons rassemblé dans le Tableau XI quelques valeurs de $E^{\neq}_D$ tirées de la littérature.

Tableau XI

Valeurs d'énergies d'activation de diffusion $E^{\neq}_D$ de quelques systèmes polymère/diffusant

Système Polymère/diffusant	$E^{\neq}_D$ kcal mole^{-1}	Réf.
Poly(acétate de vinyle/O_2		
$T > T_v$	11,1	63
$T < T_v$	14,5	
Acétate de cellulose/vapeur d'eau	5,6	64
Triacétate de cellulose/styrène	23	65
Nylon/styrène-Acide acétique/eau	9,7	66

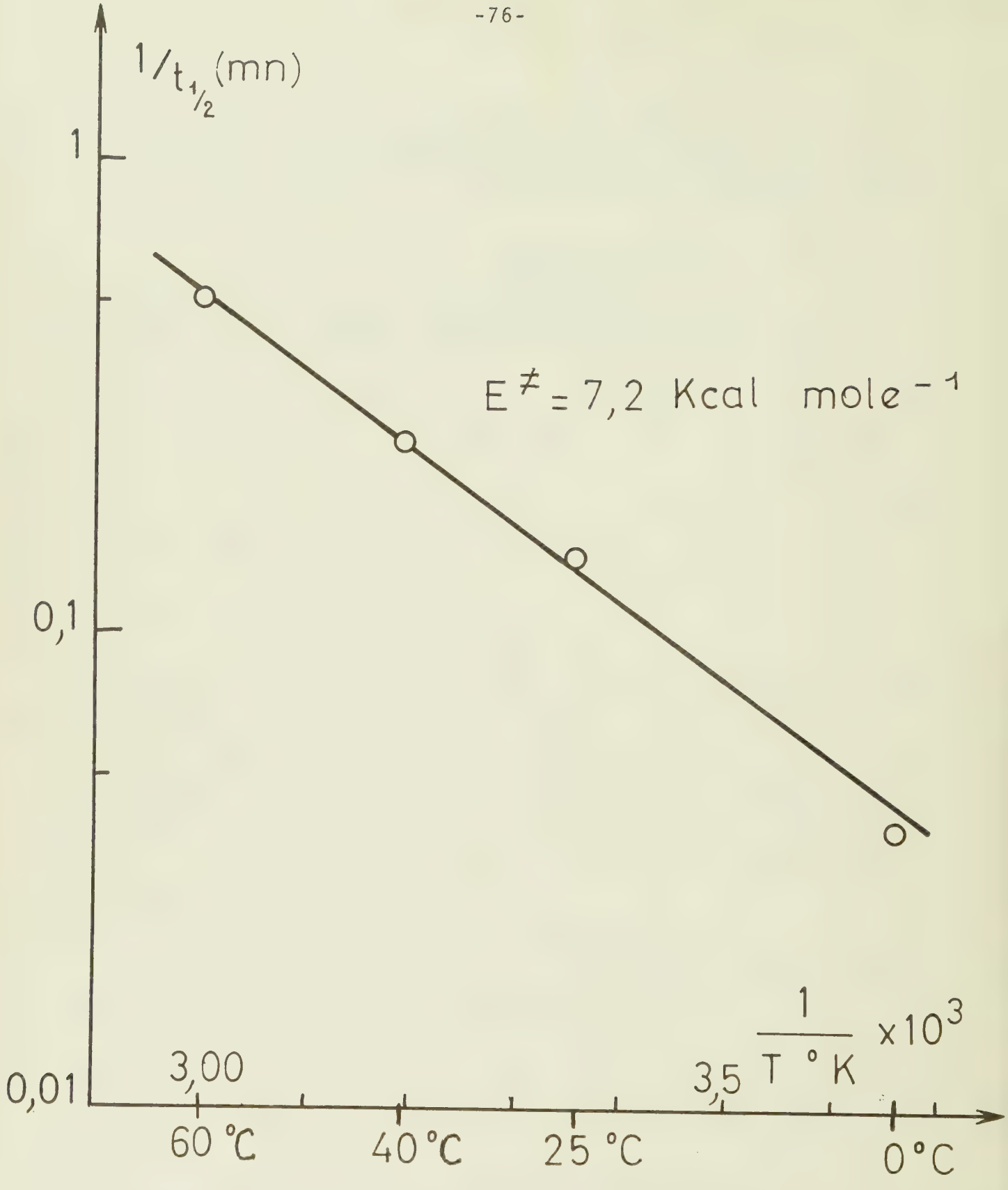


Figure 26 : Diagramme d'Arrhénius du gonflement de la nitrocellulose.

IV. 2.4. Détermination de la composition du mélange styrène-méthanol dans le film gonflé

Pour connaître la composition du mélange correspondant au gonflement à l'équilibre, c'est-à-dire la concentration du monomère dans le film au début de la réaction de greffage, nous avons procédé de la manière suivante : les films, gonflés à l'équilibre, sont extraits du mélange gonflant, puis irradiés, en absence de tout excès de monomère, pendant des temps suffisamment longs pour polymériser tout le styrène contenu dans le film. Le taux de greffage de ces films est de 11,5 %. Sachant que le taux de gonflement à l'équilibre est 25 %, la composition du mélange styrène-méthanol est 42,5/57,5 en volume soit 20,7 moles % de styrène dans le mélange.

IV. 2.5. Discussion

La nitrocellulose gonfle peu et très lentement dans le styrène pur. Nous avons vu qu'il suffisait d'additionner 1 % de méthanol (soit 2,7 moles % de méthanol dans le mélange) pour que le temps de demi-gonflement soit réduit 18 fois. Dans le mélange 90/10 styrène/méthanol (soit 23,9 moles % de méthanol), le temps de demi-gonflement est 540 fois plus petit que dans le monomère pur. La dissolution de la nitrocellulose dans le méthanol est immédiate. Au bout de 15 sec., il est impossible de manipuler un film de nitrocellulose plongé dans le méthanol. Ainsi, la nitrocellulose absorbe préférentiellement le méthanol qui facilite ensuite la pénétration du styrène. La composition de mélange styrène-méthanol dans le film est du reste fortement enrichie en méthanol, par rapport à celle du mélange gonflant.

Les résultats relatifs à l'influence de l'épaisseur des films de nitrocellulose (voir paragraphe IV.2.2.)indiquent que la diffusion se fait selon un processus fickien. La diffusion fickienne implique que la concentration dans la couche superficielle est immédiatement égale à la concentration à l'équilibre. De plus, il est généralement admis que les systèmes polymère-diffusant ont un comportement fickien à des tem-

pératures supérieures à la température de transition vitreuse du polymère. Or, la nitrocellulose est vitreuse à 25°C. Les observations précédentes s'expliquent par le fait que le méthanol plastifie ce polymère et abaisse sa transition vitreuse en-dessous de 25°C. C'est cette plastification qui explique également la vitesse de gonflement accrue.

IV. 3. REACTION THERMIQUE

IV. 3.1. Greffage thermique

Nous avons déterminé l'importance du greffage thermique pour toutes les températures examinées. La figure 27 représente l'augmentation du taux de greffage en fonction du temps de chauffage, aux températures comprises entre 0 et 60°C. A 25°C, (courbe 2) le taux de greffage augmente linéairement avec le temps de chauffage jusqu'à 50 heures, puis la vitesse de greffage diminue. Aux autres températures, le taux de greffage croît linéairement avec le temps de chauffage.

La courbe 1 de la figure 28 est le diagramme d'Arrhénius de la réaction de greffage thermique. L'énergie d'activation ainsi déterminée est 11,5 kcal $mole^{-1}$.

IV. 3.2. Homopolymérisation thermique

Parallèlement au greffage, nous avons examiné l'homopolymérisation du styrène dans l'excès de mélange réactionnel. A 0°C, l'homopolymérisation du styrène est négligeable. Aux autres températures, la quantité de polystyrène formé augmente linéairement avec le temps de chauffage ; les vitesses d'homopolymérisation sont données dans le Tableau XII.

Tableau XII

Vitesses d'homopolymérisation thermique v_H du styrène dans l'excès de mélange réactionnel

Température de chauffage °C	v_H % h^{-1} x 10^3
25	3
40	15
60	94

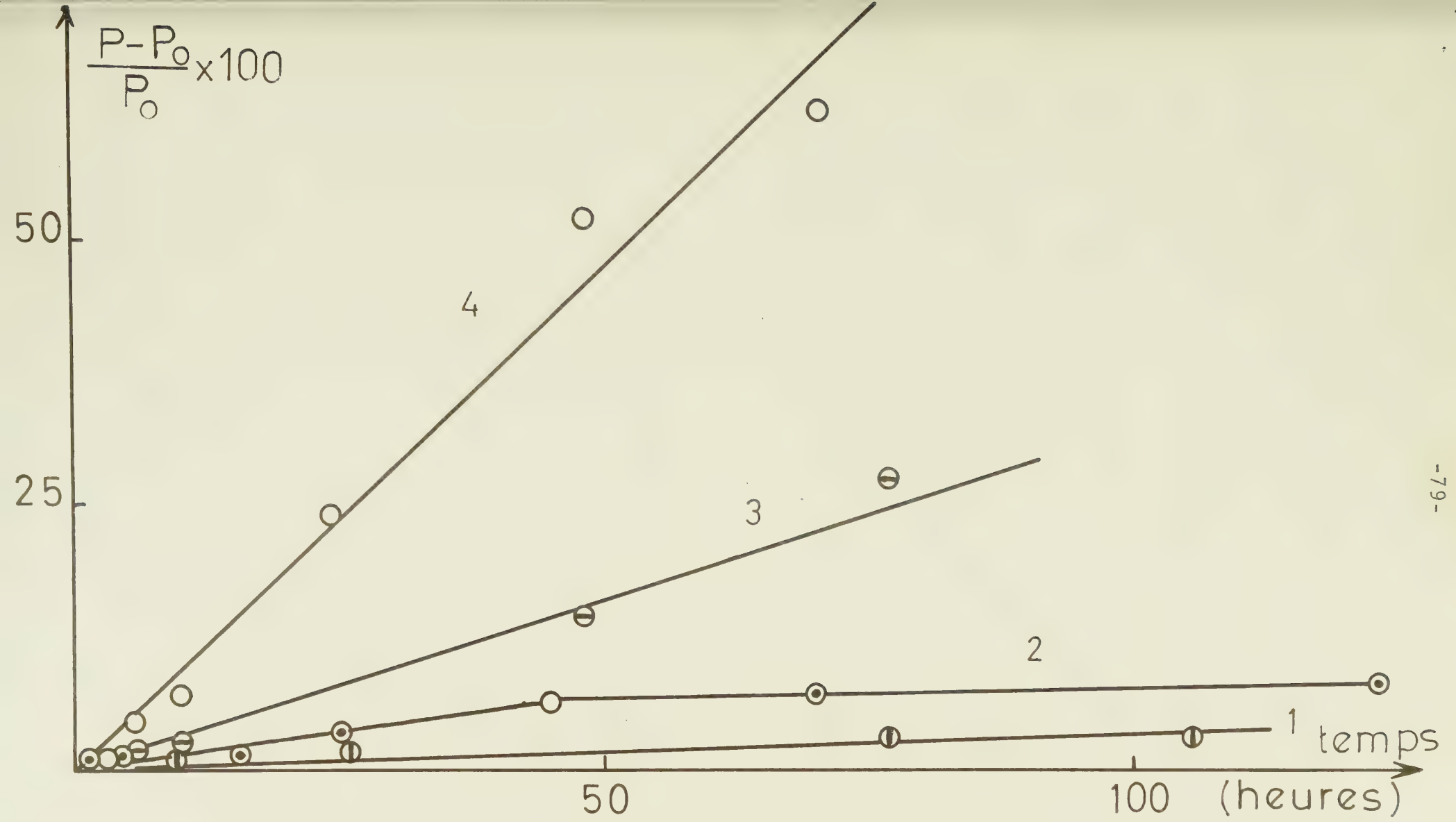


Figure 27 : Courbes de greffage thermique du styrène sur la nitrocellulose
1 : 0°C ; 2 : 25°C ; 3 : 40°C ; 4 : 60°C

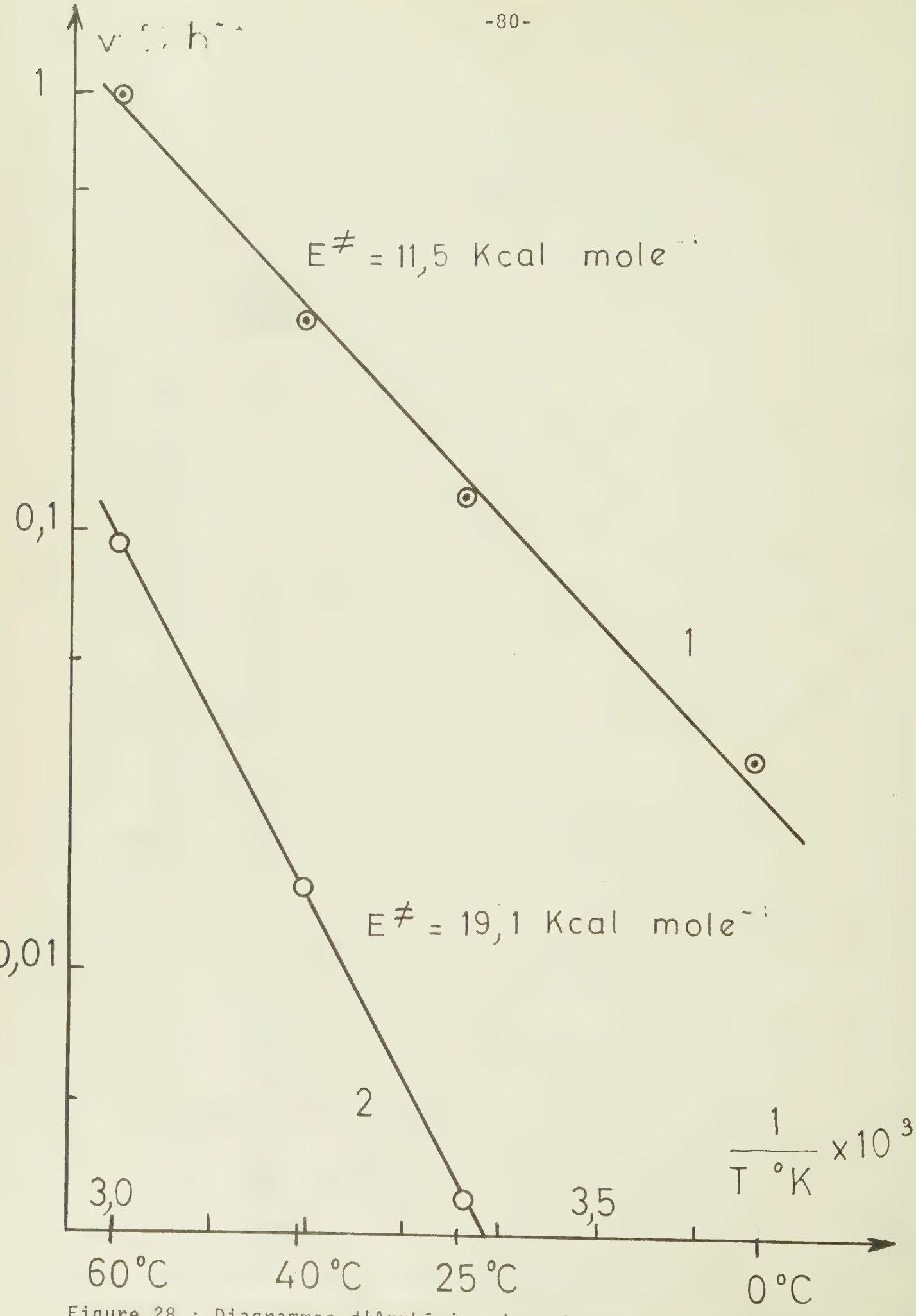


Figure 28 : Diagrammes d'Arrhénius des réactions de greffage et d'homopolymérisation thermique

A 25°C, la vitesse d'homopolymérisation est du même ordre de grandeur que celle du monomère pur (2×10^{-3} $\%h^{-1}$).

L'énergie d'activation de l'homopolymérisation thermique du styrène est 19,1 kcal $mole^{-1}$ (Fig. 28, courbe 2).

IV. 4. GREFFAGE RADIOCHIMIQUE

IV. 4.1. Influence du temps d'irradiation et du débit de dose

Les figures 29 et 30 représentent les courbes de greffage déterminées à 20°C sous des débits de dose compris entre 8 et 3500 rad mn^{-1}. Toutes ces courbes présentent une portion initiale linéaire qui permet de définir une "vitesse de greffage initiale".

La figure 31 représente, en coordonnées bilogarithmiques, la variation de la vitesse initiale de greffage en fonction du débit de dose. La vitesse de greffage satisfait la relation :

$$v_i = K\ I^{0,65}$$

IV. 4.2. Influence de la température d'irradiation

L'étude de l'influence de la température d'irradiation sur la réaction de greffage, a été menée entre 0 et 60°C, sous trois débits de dose : 350, 1900 et 3500 rad mn^{-1}. Les figures 32 à 34 représentent les courbes de greffage obtenues lors de cette étude.

La figure 35 représente les diagrammes d'Arrhénius déterminés à partir des vitesses initiales de greffage. L'énergie d'activation augmente avec le débit de dose. Les valeurs des énergies d'activation sont données dans le Tableau XIII.

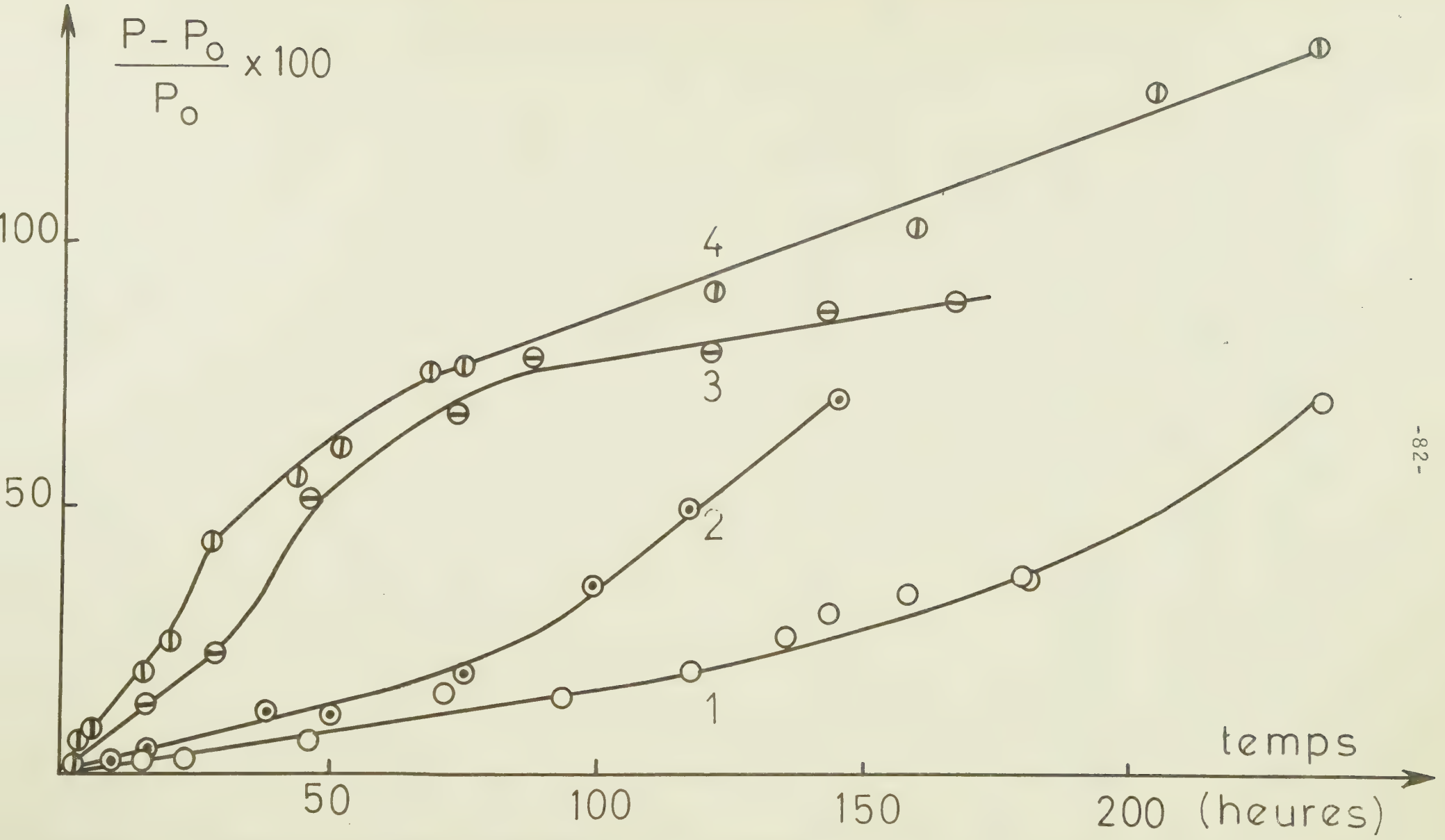


Figure 29 : Courbes de greffage radiochimique du styrène sur la nitrocellulose (mélange réactionnel : 95/5 styrène/méthanol) θ = 20°C
1 : 8 rad mn^{-1} ; 2 : 17 rad mn^{-1} ; 3 : 70 rad mn^{-1} ; 4 : 110 rad mn^{-1}

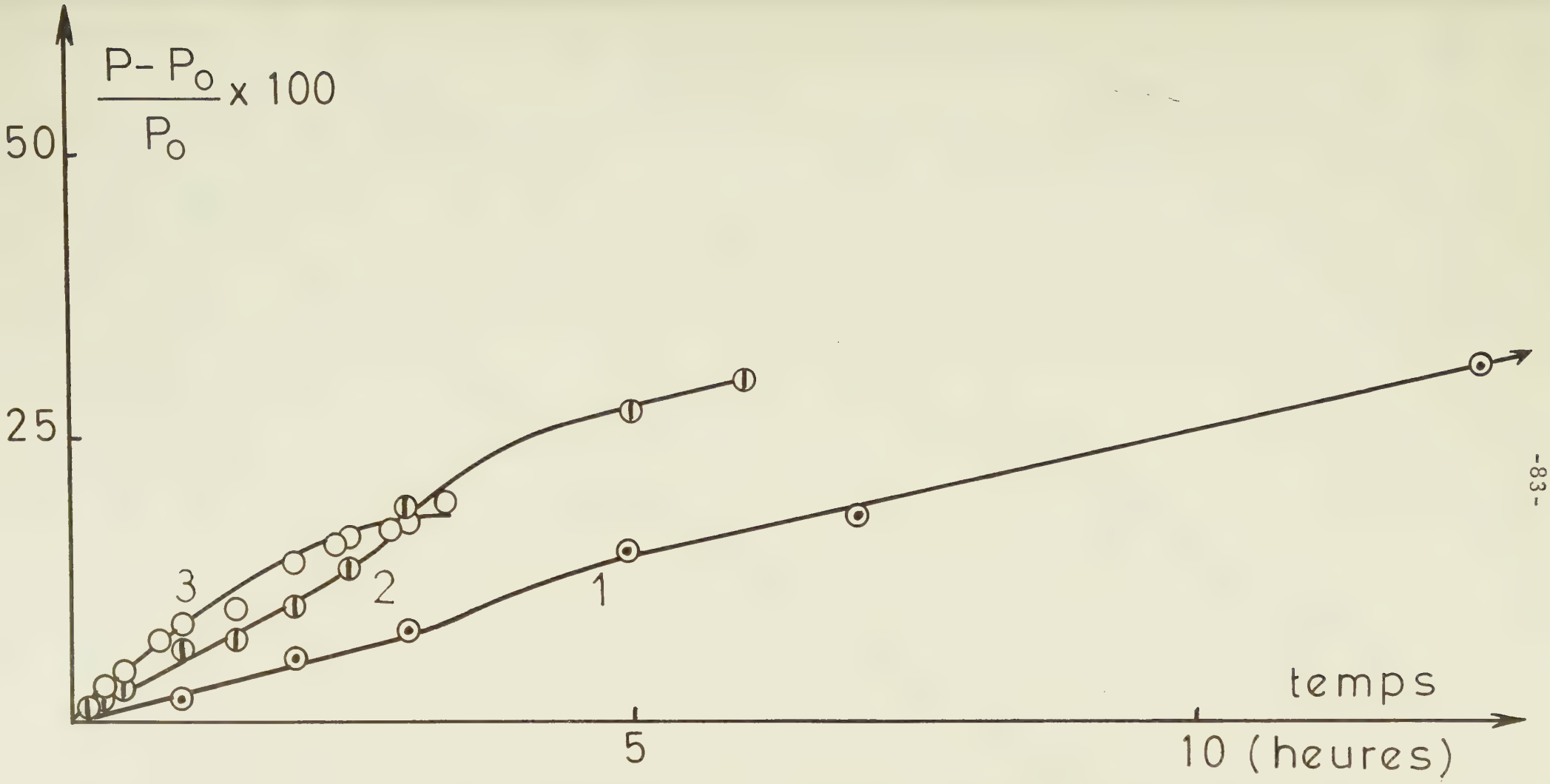


Figure 30 : Courbes de greffage radiochimique du styrène sur la nitrocellulose (mélange réactionnel : 95/5 styrène/méthanol) θ = 20°C.

1 : 870 rad mn^{-1} ; 2 : 1900 rad mn^{-1} ; 3 : 3500 rad mn^{-1}

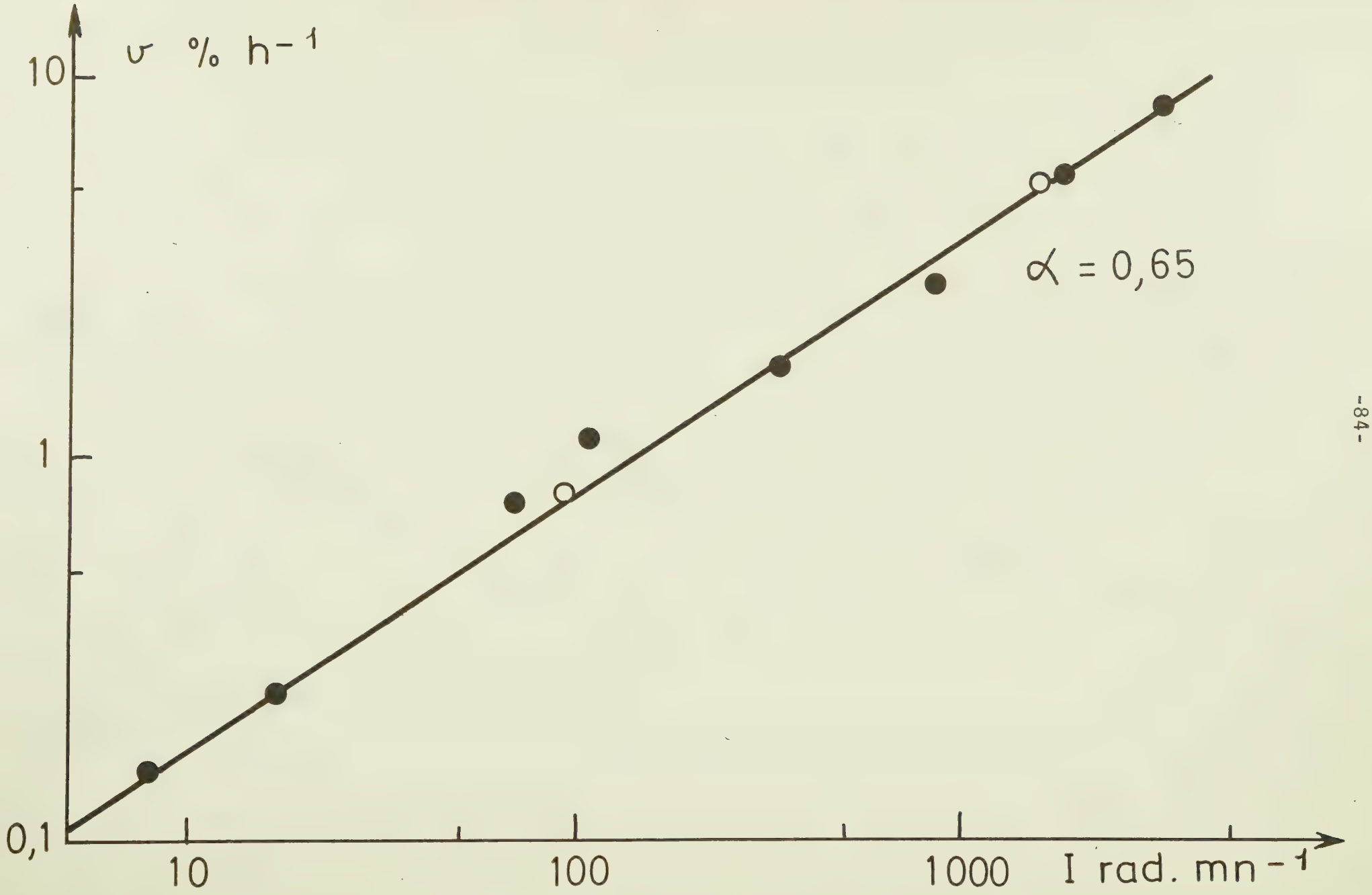


Figure 31 : Variation de la vitesse initiale de greffage en fonction du débit de dose
θ = 20°C ● ℓ = 9 x 10^{-3}cm ; ○ ℓ = 20 x 10^{-3}cm

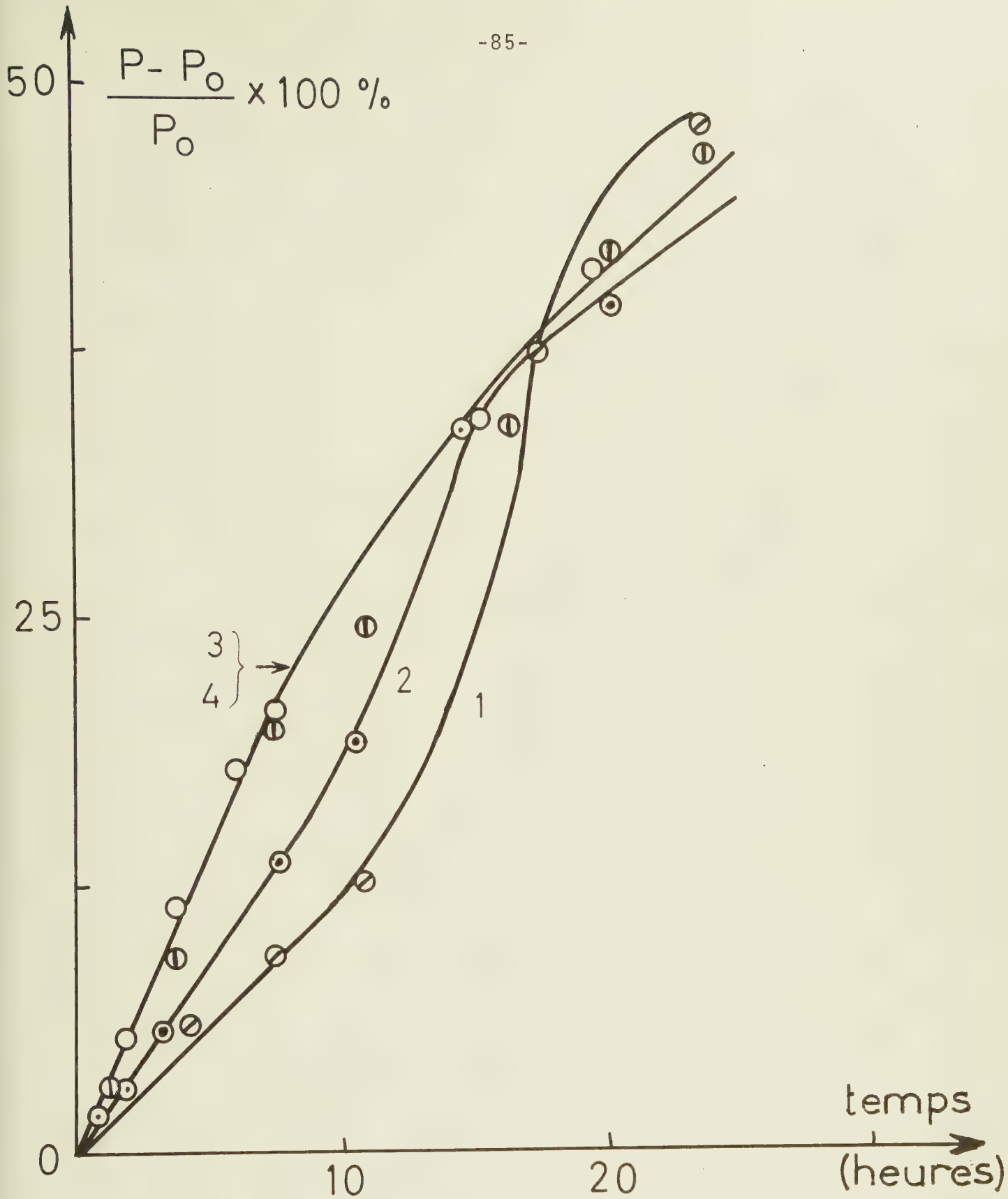


Figure 32 : Influence de la température d'irradiation sur le greffage du styrène sur la nitrocellulose.
I = 350 rad mn^{-1}

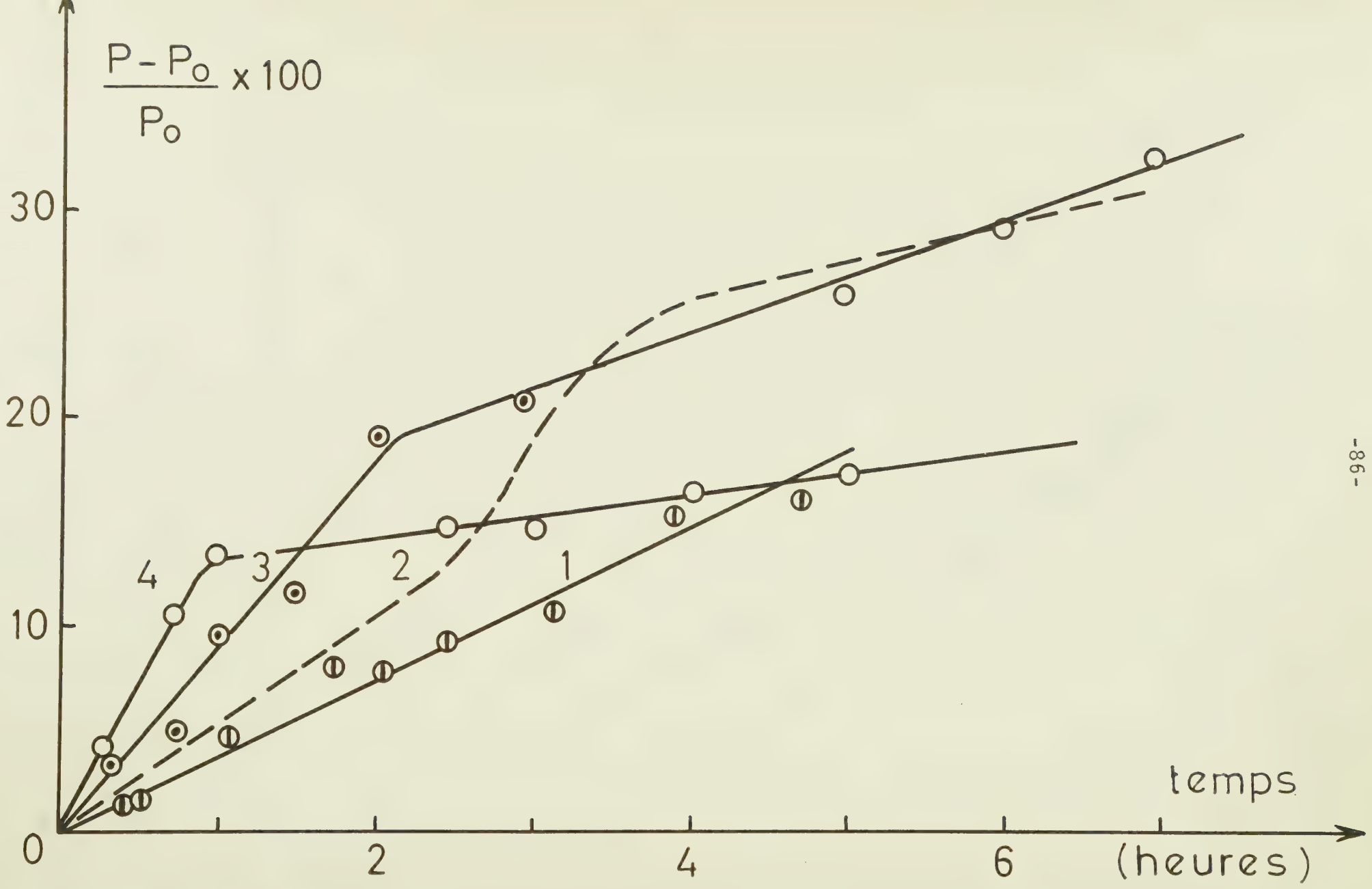


Figure 33 : Influence de la température d'irradiation sur le greffage du styrène sur la nitrocellulose. I = 1900 rad mn^{-1}
1 : 0°C ; 2 : 20°C ; 3 : 40°C ; 4 : 60°C

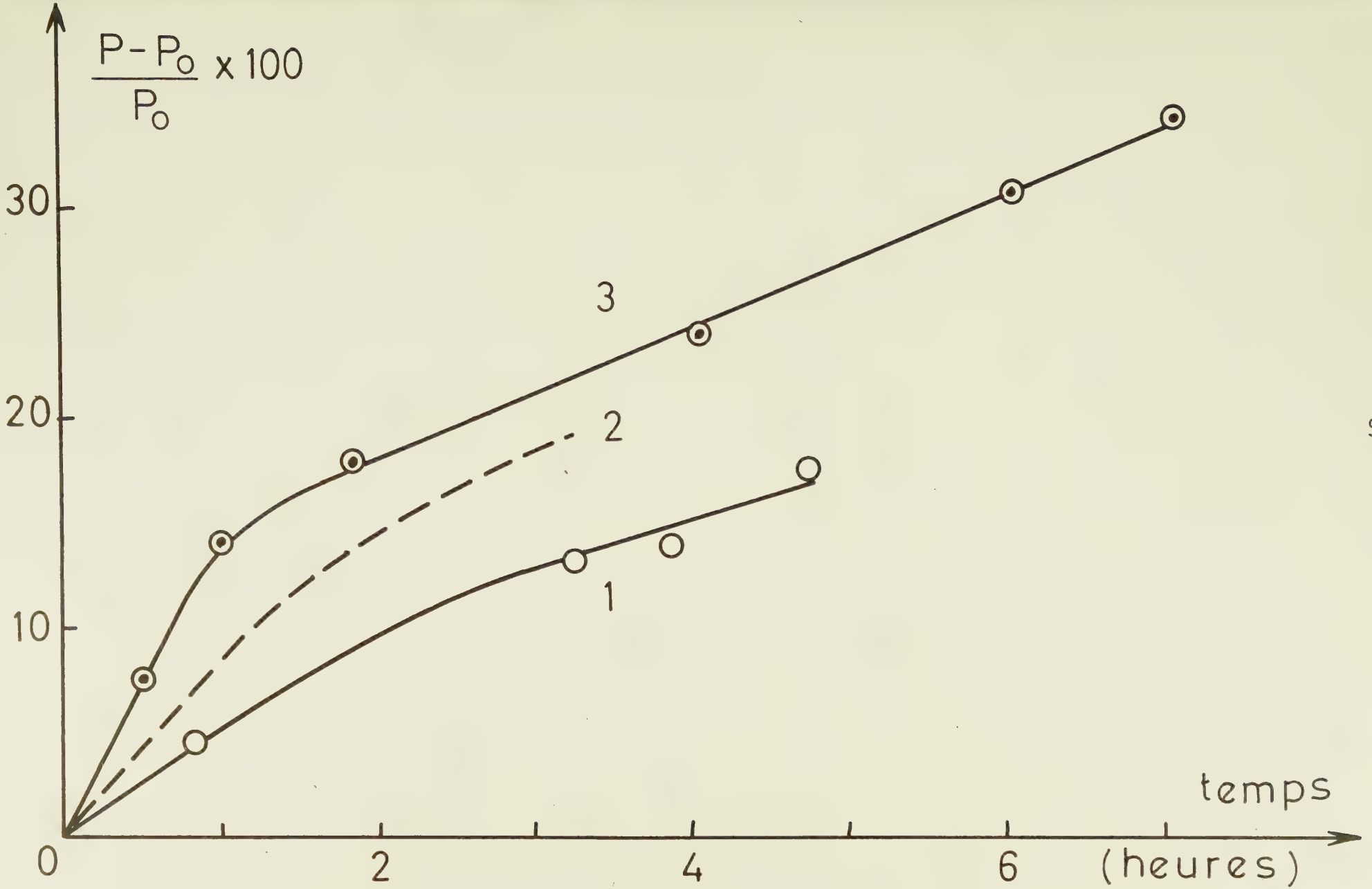


Figure 34 : Influence de la température d'irradiation sur le greffage du styrène sur la nitrocellulose. I = 3500 rad mn^{-1}.
1 : 0°C ; 2 : 20°C ; 3 : 40°C

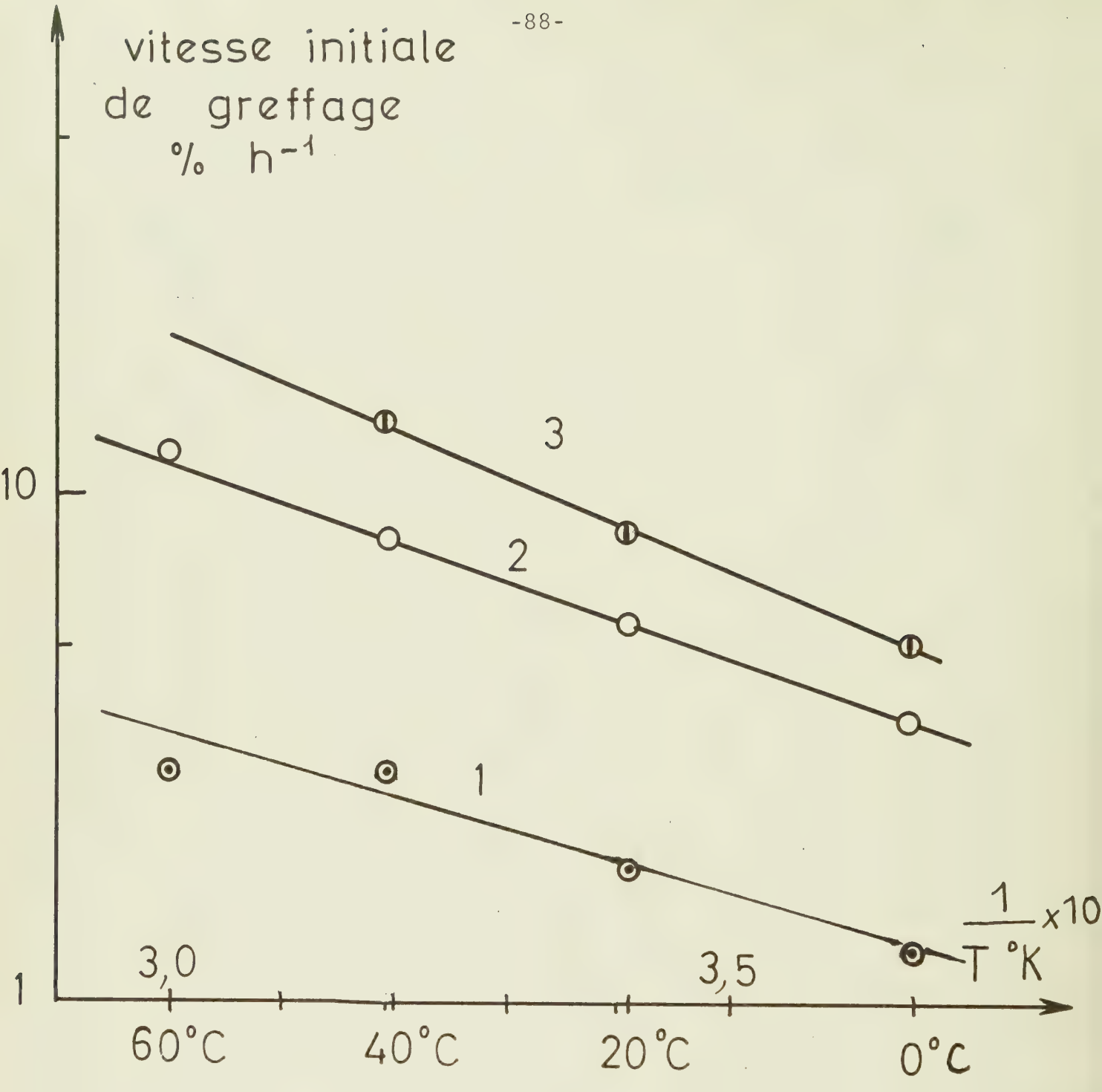


Figure 35 : Diagrammes d'Arrhénius de la réaction de greffage radiochimique du styrène sur la nitrocellulose.
1 : 350 rad mn^{-1}
2 : 1900 " "
3 : 3500 " "

Tableau XIII

Energie d'activation globale $E\neq_G$ de la réaction de greffage radiochimique du styrène sur la nitrocellulose

Débit de dose rad mn^{-1}	$E\neq_G$ kcal $mole^{-1}$
350	2,7
1900	3,5
3500	4,2

La figure 36 représente, en coordonnées bilogarithmiques, la variation de la vitesse initiale de greffage en fonction du débit de dose aux différentes températures étudiées. La valeur de la vitesse à 60°C sous 3500 rad mn^{-1} a été déterminée par extrapolation du diagramme d'Arrhénius obtenu sous le même débit de dose (courbe 3, figure 35). On peut constater que le coefficient α du débit de dose de la relation $v = KI^{\alpha}$ augmente avec la température. α est égal à 0,60 ; 0,65 ; 0,72 ; 0,87 pour 0°, 20°, 40° et 60°C respectivement.

IV. 4.3. Evolution de la réaction de greffage aux conversions élevées

Il a été montré aux paragraphes précédents que toutes les courbes de greffage présentent une partie initiale linéaire. Ensuite, le déroulement de la réaction de greffage se complique. Les courbes de greffage peuvent être classées en deux catégories :

Courbe de greffage de type a :

Les courbes de greffage déterminées sous des débits de dose compris entre 70 et 1900 rad mn^{-1} peuvent être décomposées en trois parties :

- une première partie où le taux de greffage augmente liné-

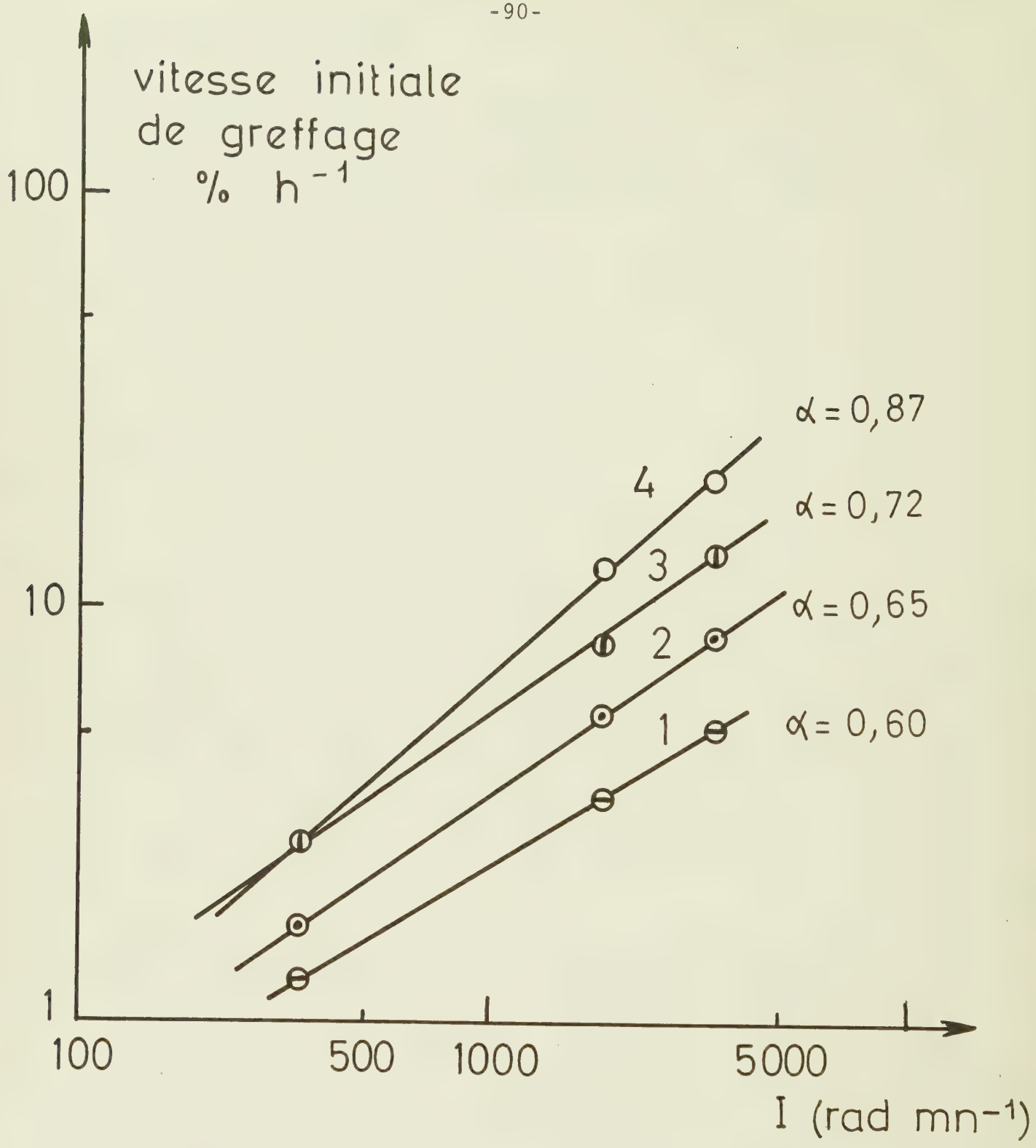


Figure 36 : Variation de la vitesse de greffage en fonction du débit de dose pour différentes températures.

airement avec le temps d'irradiation jusqu'à une valeur comprise entre 15 et 20 %, déterminant une vitesse initiale de greffage ;

- une deuxième partie correspondant à une accélération de la réaction de greffage ;

- la réaction se ralentit ensuite. La valeur du taux de greffage correspondant au ralentissement est d'autant plus faible que le débit de dose est élevé, comme il est indiqué sur le Tableau XIV.

Tableau XIV

Coordonnées du début du ralentissement de la réaction de greffage

Débit de dose rad mn^{-1}	Temps d'irradiation heures	Dose Mrad	Taux de greffage %
70	70	0,29	83
95(*)	55	0,31	75
110	45	0,30	70
350	15	0,31	35
870	6,5	0,34	20
1900	3-3,5	0,34-0,4	20-25

(*) Film de 20×10^{-3} cm.

Nous constatons que la dose correspondant au début du ralentissement de la réaction de greffage est sensiblement constante.

Nous pensons que les courbes de greffage déterminées sous 8 et 17 rad mn^{-1} appartiennent à cette catégorie de courbes de greffage. Sous ces deux débits de dose, le taux de greffage augmente tout d'abord linéairement avec le temps d'irradiation puis la réaction s'accélère, comme précédemment ; nous n'avons pas observé le ralentissement de la réaction de greffage qui doit se produire pour des temps d'irradiation beaucoup plus longs, de l'ordre de 600 et 300 heures pour 8 et 17 rad mn^{-1} respectivement, si la dose correspondant au

ralentissement est de l'ordre de 0,3 Mrad.

Courbe de greffage de type b :

La courbe de greffage déterminée sous 3500 rad mn^{-1} peut être décomposée en deux parties : le taux de greffage augmente tout d'abord linéairement avec le temps d'irradiation jusqu'à 10 % environ, puis la réaction se ralentit ensuite. La diminution de la vitesse de greffage est peut-être due à un contrôle de la réaction par la diffusion du monomère.

IV. 4.3.1. Influence de l'épaisseur des films de nitrocellulose

Le ralentissement de la réaction de greffage pourrait être attribué à un contrôle de la réaction par la vitesse de diffusion du monomère. Nous avons donc étudié le greffage sur un film de plus grande épaisseur 20 x 10^{-3}cm. Les expériences ont été menées à 20°C sous 95 et 1700 rad mn^{-1}.

Les figures 37 et 38 représentent les courbes de greffage ainsi obtenues ; en pointillé, sont représentées les courbes de greffage correspondant au film de 9 x 10^{-3}cm.

Sous 95 rad mn^{-1} (figure 37) la réaction de greffage se déroule d'une manière analogue pour les deux films. La vitesse initiale de greffage satisfait la relation $v = KI^{0,65}$.

Sous 1700 rad mn^{-1} (figure 38), l'évolution de la réaction de greffage est différente suivant l'épaisseur du film de polymère. Avec le film de 20 x 10^{-3}cm, le taux de greffage augmente linéairement avec le temps d'irradiation jusqu'à 6 % puis la réaction se ralentit. L'allure de la courbe est la même que celle de type b précédemment décrite. Toutefois, la vitesse initiale de greffage satisfait la même relation vitesse-débit de dose.

IV. 4.3.2. Influence de la température d'irradiation sur l'évolution de la réaction de greffage aux conversions élevées

Sous 350 rad mn^{-1}, (figure 32, p.85), les courbes de greffage déterminées à 0 et 20°C, sont de type a. A 40 et

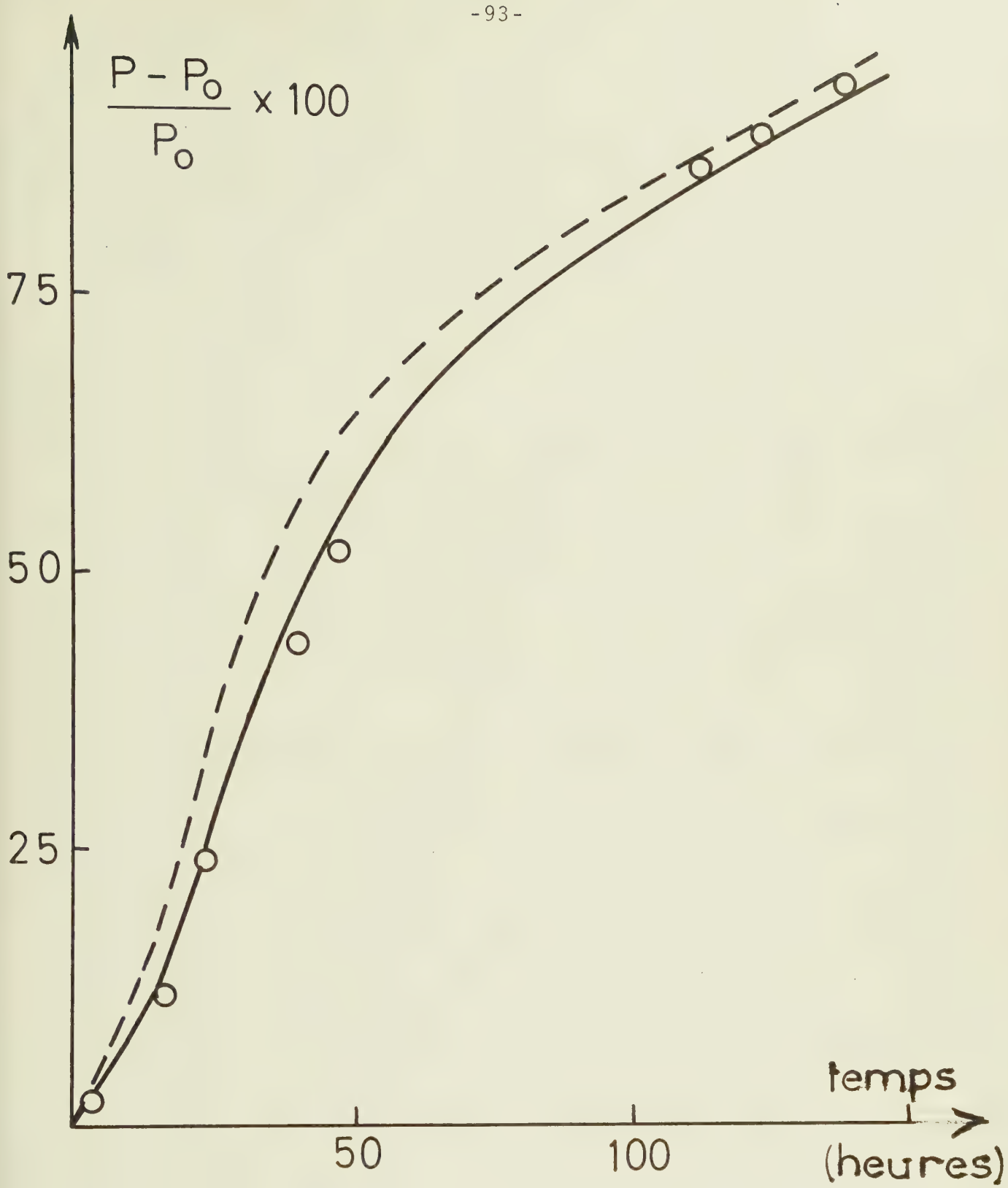


Figure 37 : Influence de l'épaisseur du film de nitrocellulose sur la réaction de greffage du styrène.
$I = 95$ rad mn^{-1} ; $\theta = 20°C$; $\ell = 20 \times 10^{-3}$ cm
La courbe en pointillé représente la courbe de greffage déterminée avec le film de 9×10^{-3} cm.

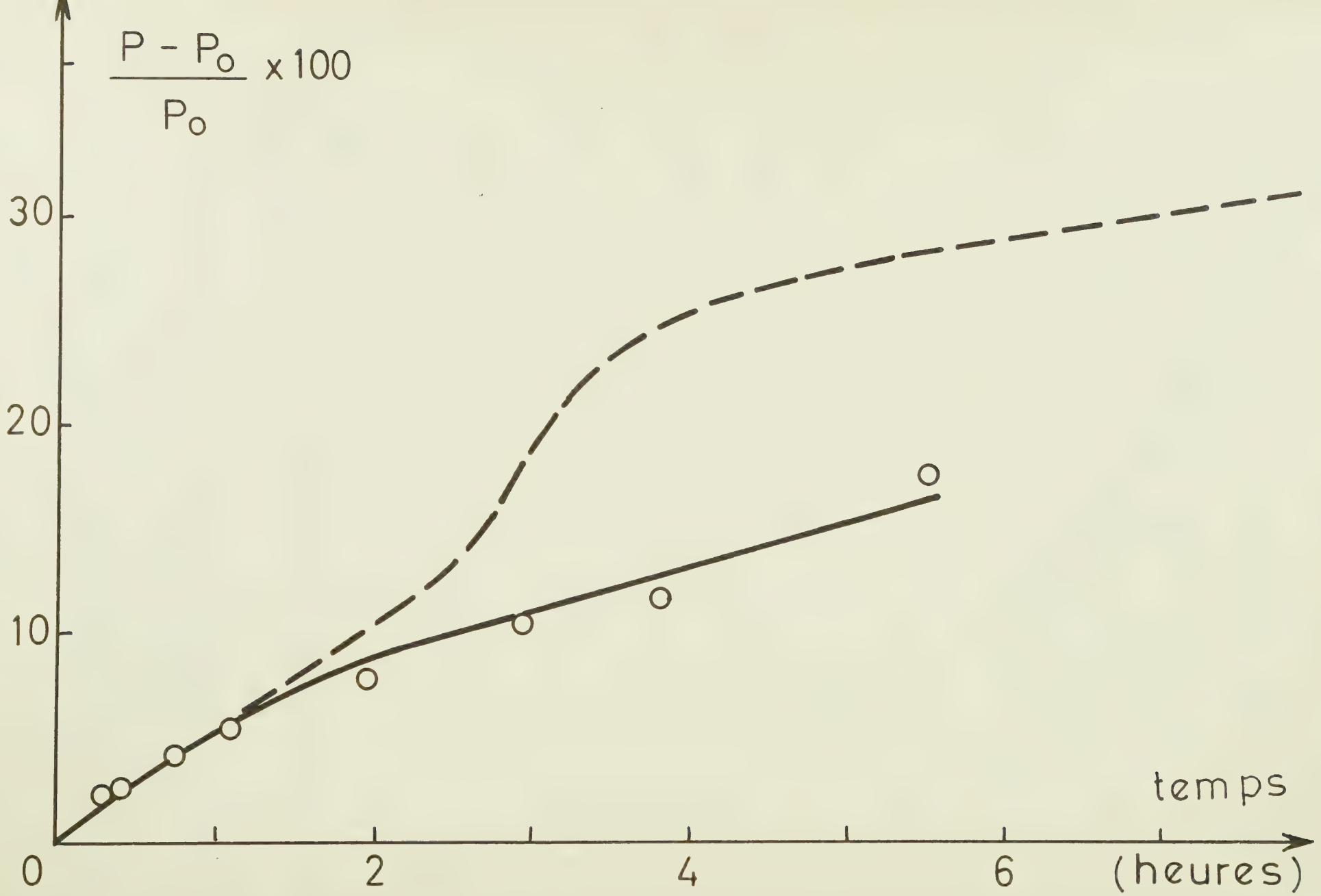


Figure 38 : Influence de l'épaisseur du film de nitrocellulose sur la réaction de greffage du styrène. $I = 1700$ rad mn^{-1} ; $\theta = 20°C$; $\ell = 20 \times 10^{-3}$cm.

La courbe en pointillé représente la courbe de greffage déterminée avec le film de 9×10^{-3}cm.

60°C, l'accélération de la réaction de greffage ne se produit pas et les courbes de greffage sont pratiquement confondues. La disparition de l'accélération du greffage à 40 et 60°C peut être expliquée par la mobilité accrue des chaînes croissantes quand la température augmente, liée à la diminution de la viscosité du milieu réactionnel.

Sous 1900 rad mn^{-1} (figure 33, p. 86) à 40 et 60°C, tout comme sous 350 rad mn^{-1} aux mêmes températures, l'accélération de la réaction ne se produit pas. Notons que le ralentissement de la réaction apparait pour un taux de greffage d'autant plus faible que la température est plus élevée.

Sous 3500 rad mn^{-1} (figure 34, p. 87), nous avons étudié l'influence de la température à 0, 20 et 40°C. Le contrôle de la réaction de greffage par la diffusion du monomère apparait pour un taux de greffage d'autant plus grand que la température d'irradiation est plus élevée.

IV. 5. HOMOPOLYMERISATION RADIOCHIMIQUE DU STYRENE DANS L'EXCES DE MELANGE REACTIONNEL

Parallèlement à la réaction de greffage, nous avons étudié l'homopolymérisation radiochimique du styrène dans l'excès de mélange réactionnel.

La figure 39 présente, à titre d'exemple quelques courbes de conversion ainsi obtenues. Toutes ces courbes de conversion sont linéaires.

La figure 40 est la représentation en coordonnées bilogarithmiques de la variation de la vitesse d'homopolymérisation à 20°C et des masses moléculaires des polymères obtenus en fonction du débit de dose. La vitesse de conversion satisfait la relation $v = KI^{0,5}$ et les masses à la relation $\overline{M}_n = K'I^{-0,5}$.

La figure 41 représente les diagrammes d'Arrhénius de la réaction d'homopolymérisation. Nous constatons que l'énergie d'activation globale est indépendante du débit de dose ; elle est égale à 6,2 kcal $mole^{-1}$ et est en excellent accord avec les valeurs données dans la littérature (67 à 70). Ces

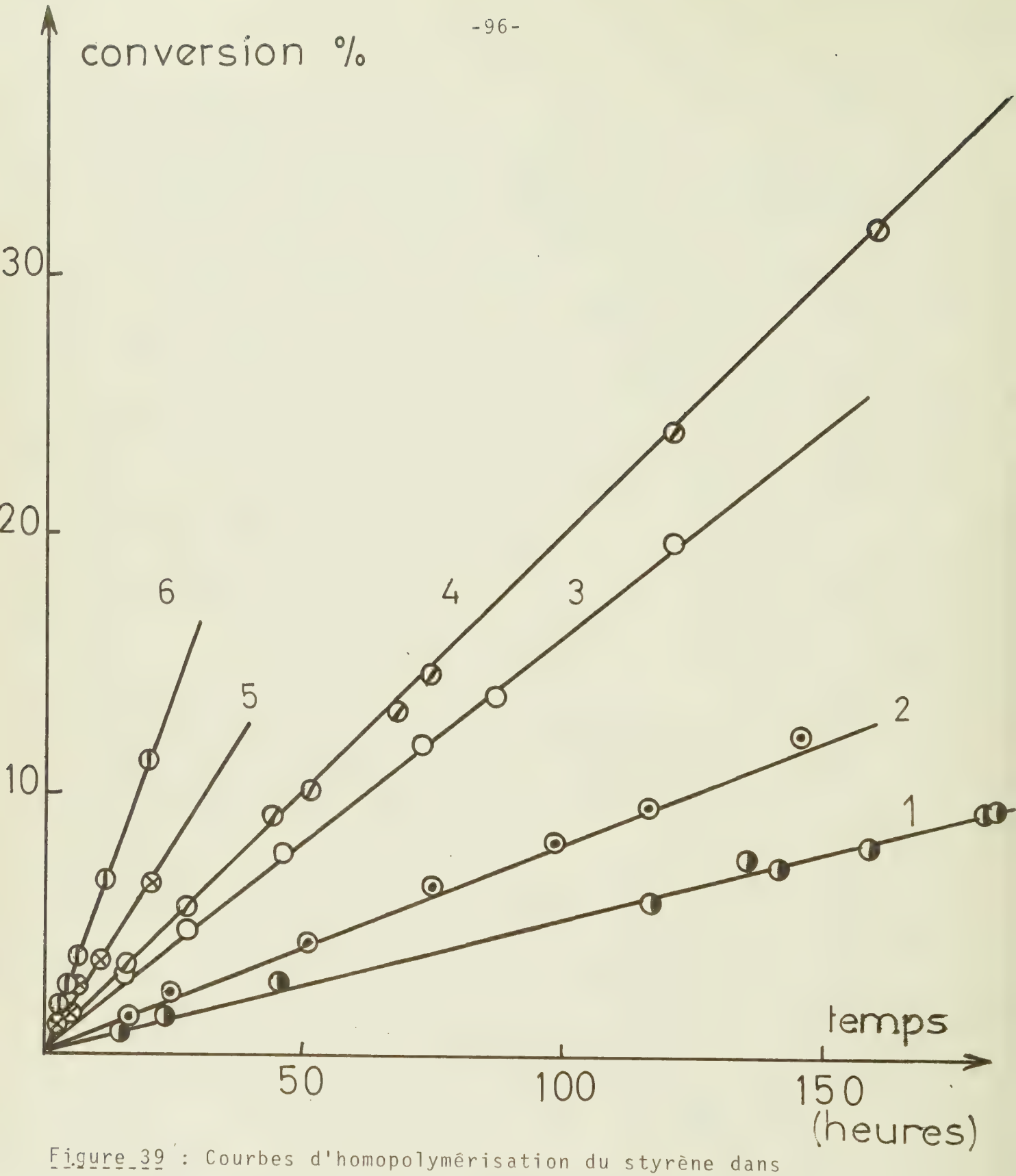


Figure 39 : Courbes d'homopolymérisation du styrène dans l'excès de mélange réactionnel.

0 = 20°C

1 : 8 rad mn^{-1} ; 2 : 17 rad mn^{-1} ; 3 : 70 rad mn^{-1}

4 : 110 rad mn^{-1} ; 5 : 350 rad mn^{-1} ; 6 : 870 rad mn^{-1}

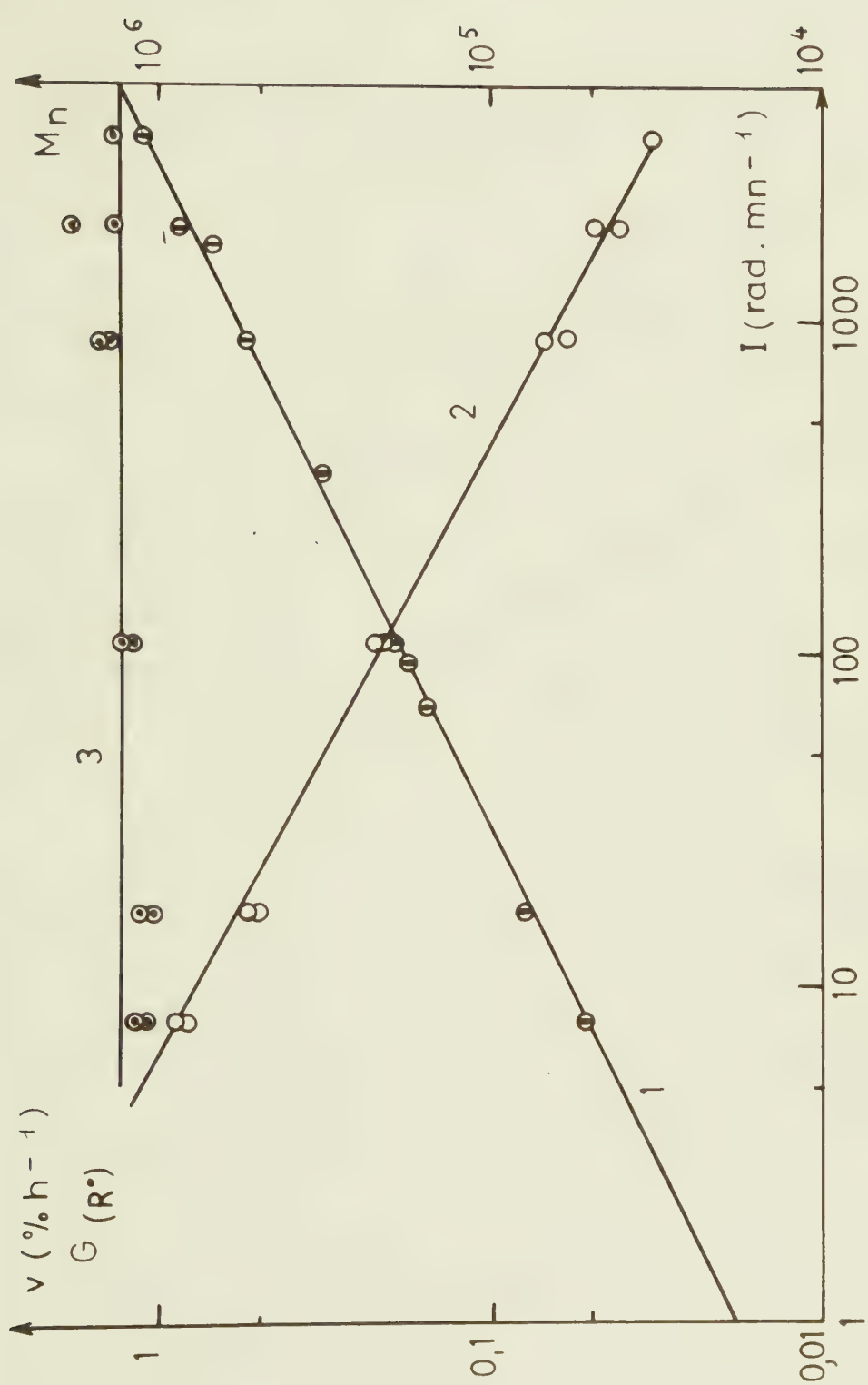


Figure_40 : Variation de la vitesse d'homopolymérisation, des masses moléculaires et du rendement radiochimique G(R·) du styrène en fonction du débit de de dose. (θ = 20°C).

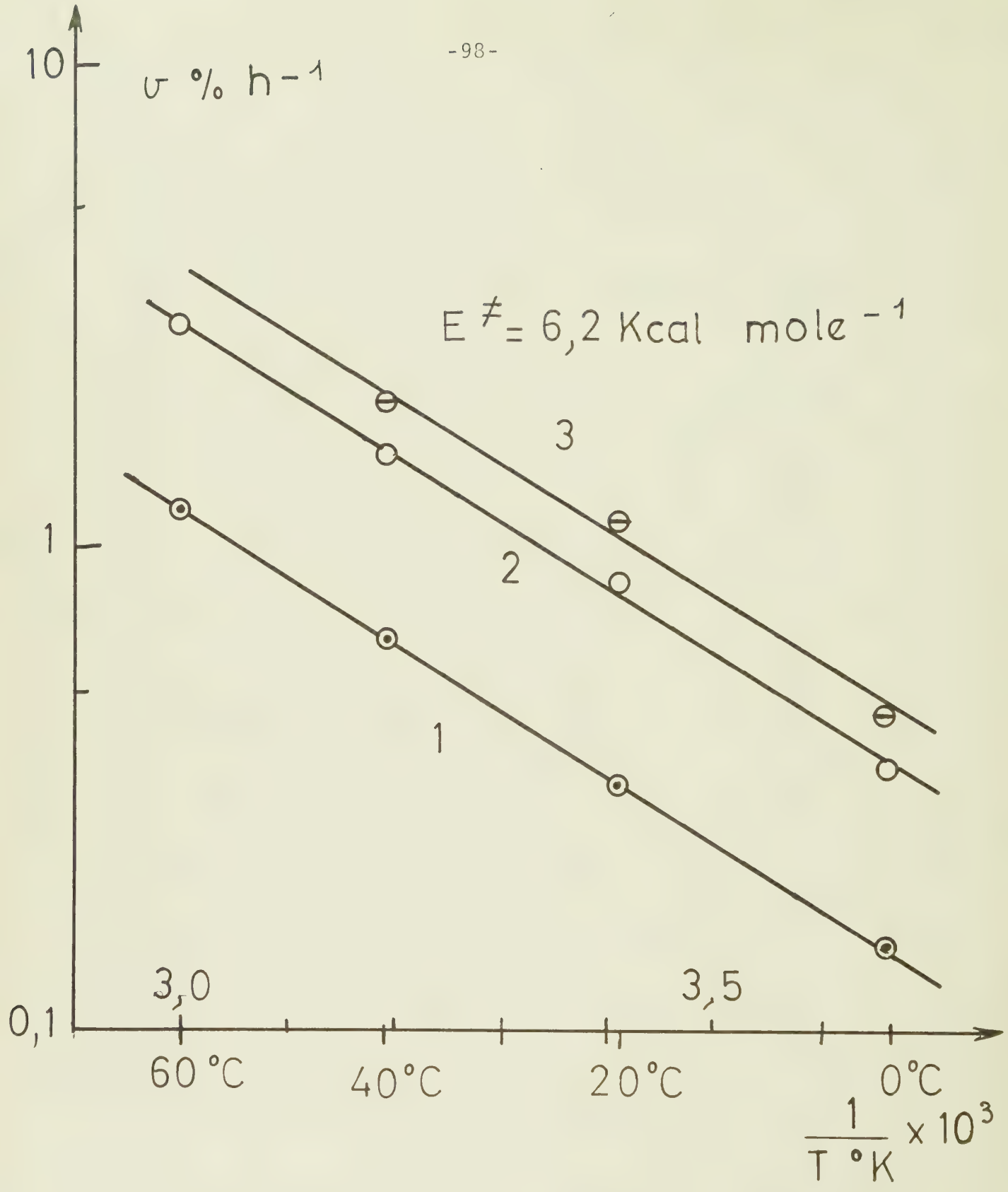


Figure 41 : Diagrammes d'Arrhénius de la réaction d'homopolymérisation du styrène dans l'excès de mélange réactionnel.
1 : 350 rad mn^{-1} ; 2 : 1900 rad mn^{-1} ;
3 : 3500 rad mn^{-1}.

résultats montrent que la polymérisation du styrène obéit à la cinétique classique c'est-à-dire que le film de nitrocellulose ne perturbe pas cette cinétique.

IV. 6. CARACTERISATION DES PRODUITS DE LA REACTION

IV. 6.1. Gonflement des films greffés

Le taux de gonflement des films de nitrocellulose varie au cours de la réaction. En effet, d'une part, l'épaisseur du film croît au cours du greffage, d'autre part, sa composition se modifie. Il en résulte que le taux de gonflement du film greffé en fin de réaction, peut être différent de son gonflement à l'équilibre.

Nous avons déterminé la quantité m de mélange réactionnel contenue dans le film en fin de réaction, puis nous avons étudié son gonflement à 25°C dans le mélange réactionnel.

La courbe 1 de la figure 42 représente la variation du taux de gonflement à l'équilibre de films greffés à 20°C sous différents débits de dose, en fonction du taux de greffage. On voit que le taux de gonflement à l'équilibre augmente linéairement avec le taux de greffage et ne dépend pratiquement pas des conditions d'irradiation.

La courbe 2 de la figure 42 représente le taux de gonflement $\frac{m}{p}$ en fin de réaction. On voit que ce dernier est toujours inférieur au taux de gonflement à l'équilibre. De plus, on constate qu'au début de la réaction le taux de gonflement diminue. Cela montre que la consommation du styrène par la réaction est plus rapide que son renouvellement par diffusion.

Nous avons trouvé par ailleurs que la cinétique de gonflement varie notablement avec la composition du film greffé. La figure 43 représente les courbes de gonflement (en coordonnées réduites) dans le mélange réactionnel de la nitrocellulose et de différents films greffés. Nous constatons que les courbes d'absorption réduites ne sont pas linéaires et que pour des films ayant des taux de greffage très voisins, mais obtenus à des débits de dose et des épaisseurs de films différents, les courbes de gonflement (courbes 3 et 4) ne sont pas confondues, alors

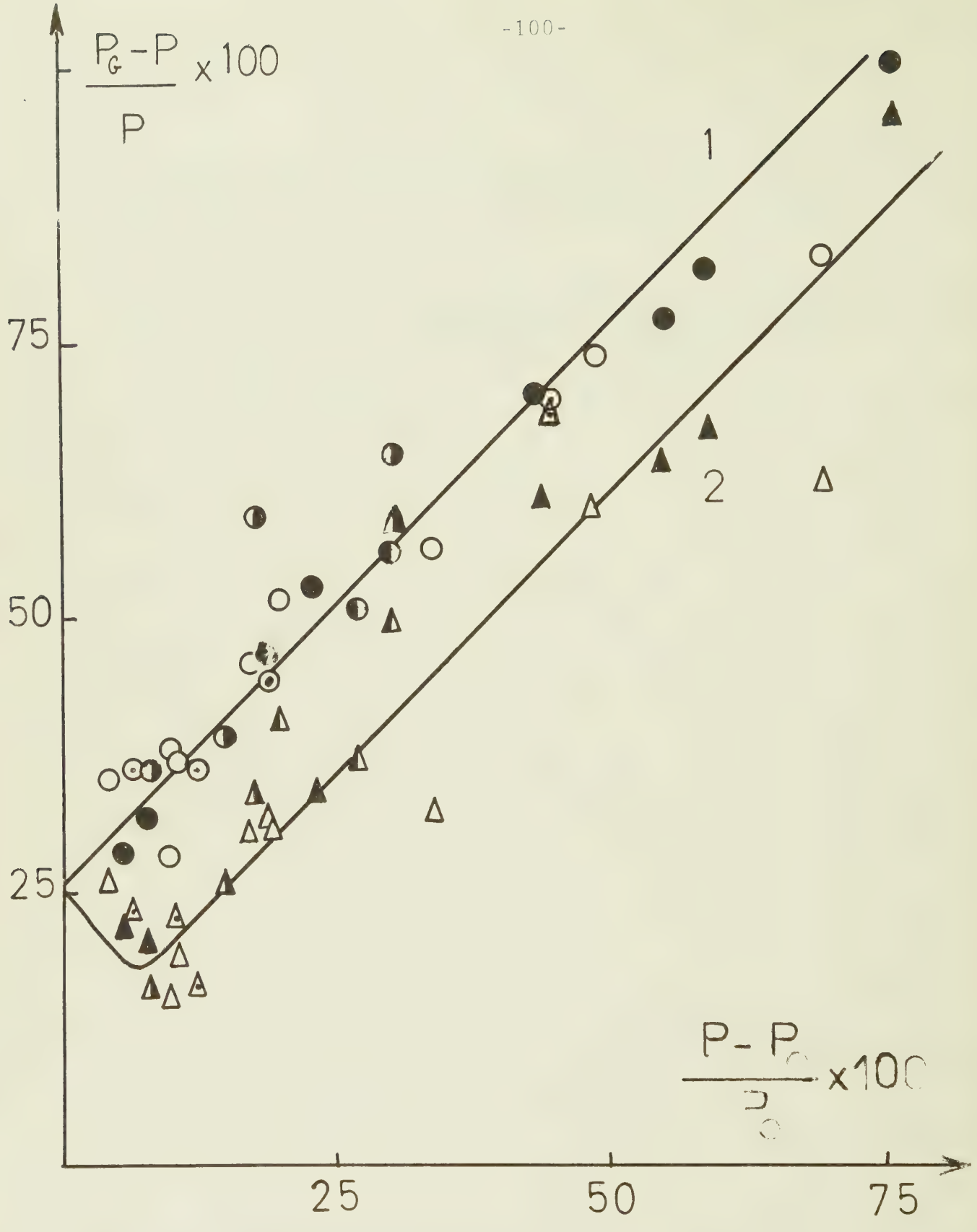


Figure 42 : Variation du taux de gonflement des films en fin d'irradiation et à l'équilibre dans le mélange réactionnel en fonction du taux de greffage.

17 rad mn^{-1}
110 " "
350 " "
370 " "

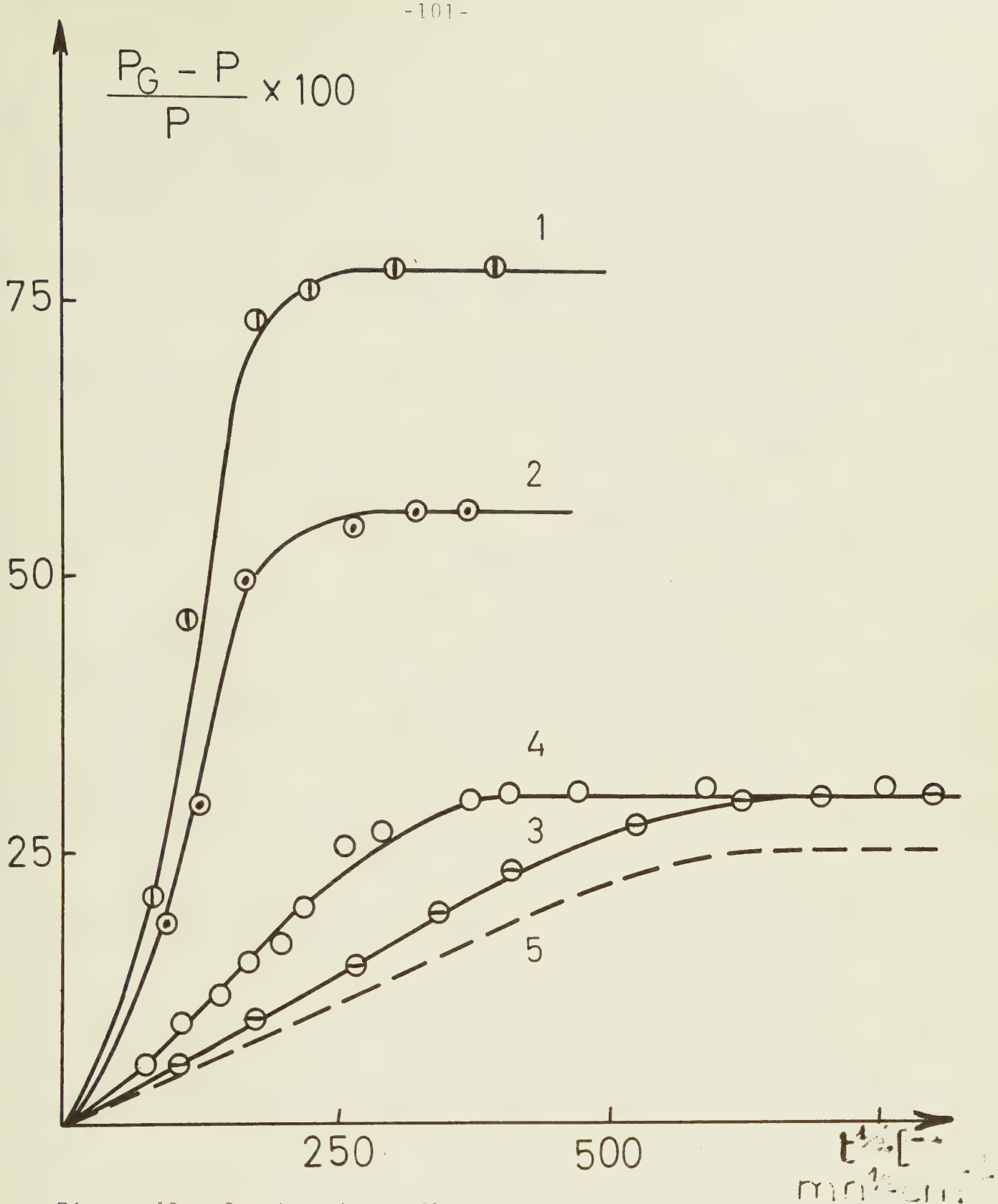


Figure 43 : Courbes de gonflement des films greffés dans le mélange réactionnel.

1 : Taux de greffage 52 ; I = 70 rad mn^{-1} ; θ=20°C ; film $9x10^{-3}$cm

2 : " " " 22,5 ; I = " " ; θ " ; " "

3 : " " " 12,5 ; I = " " ; θ " ; " "

4 : " " " 11,5 ; I = 95 " ; θ " ; " $20x10^{-3}$cm

Courbe en pointillé : courbe de gonflement de la nitrocellulose.

que les courbes d'absorption réduites obtenues avec la nitrocellulose pure, pour les deux épaisseurs de films considérées, sont superposables. Il faut noter en outre que la composition du mélange gonflant à l'intérieur du film doit dépendre du taux de greffage puisque le polystyrène absorbe préférentiellement le styrène dans les mélanges contenant moins de 40 % de méthanol (en volume) (71)

Nous avons également étudié le gonflement à l'équilibre à 25°C dans le toluène, solvant du polystyrène. Le taux de gonflement des films greffés augmente linéairement avec le taux de greffage et ne dépend pas des conditions d'irradiation (Fig. 44). Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour le gonflement dans le mélange réactionnel.

IV. 6.2. Fractionnements des films greffés

Les films greffés sont constitués du copolymère greffé, de nitrocellulose n'ayant pas participé à la réaction et éventuellement de polystyrène homopolymérisé au sein du film.

La séparation de ces produits comporte deux parties :

- les films greffés (réduits en poudre) sont d'abord extraits par le méthanol, solvant de la nitrocellulose et précipitant du polystyrène ;
- le résidu de cette extraction est ensuite traité par un solvant du polystyrène, le chloroforme.

IV. 6.2.1. Extraction sélective par le méthanol

Le traitement par le méthanol des films greffés, suivant la technique définie au paragraphe II.6.3.1. permet de séparer la nitrocellulose n'ayant pas participé à la réaction. Cette opération a été effectuée

a) avec des échantillons greffés à 20°C sous 110 rad mn^{-1} et ayant différents taux de greffage ;
b) avec des échantillons greffés à 20°C sous différents débits de dose et pour des taux de greffage de 20 % environ ;
c) avec des échantillons greffés sous 1900 rad mn^{-1} à 0, 20 et 40°C et ayant des taux de greffage de 20 % environ.

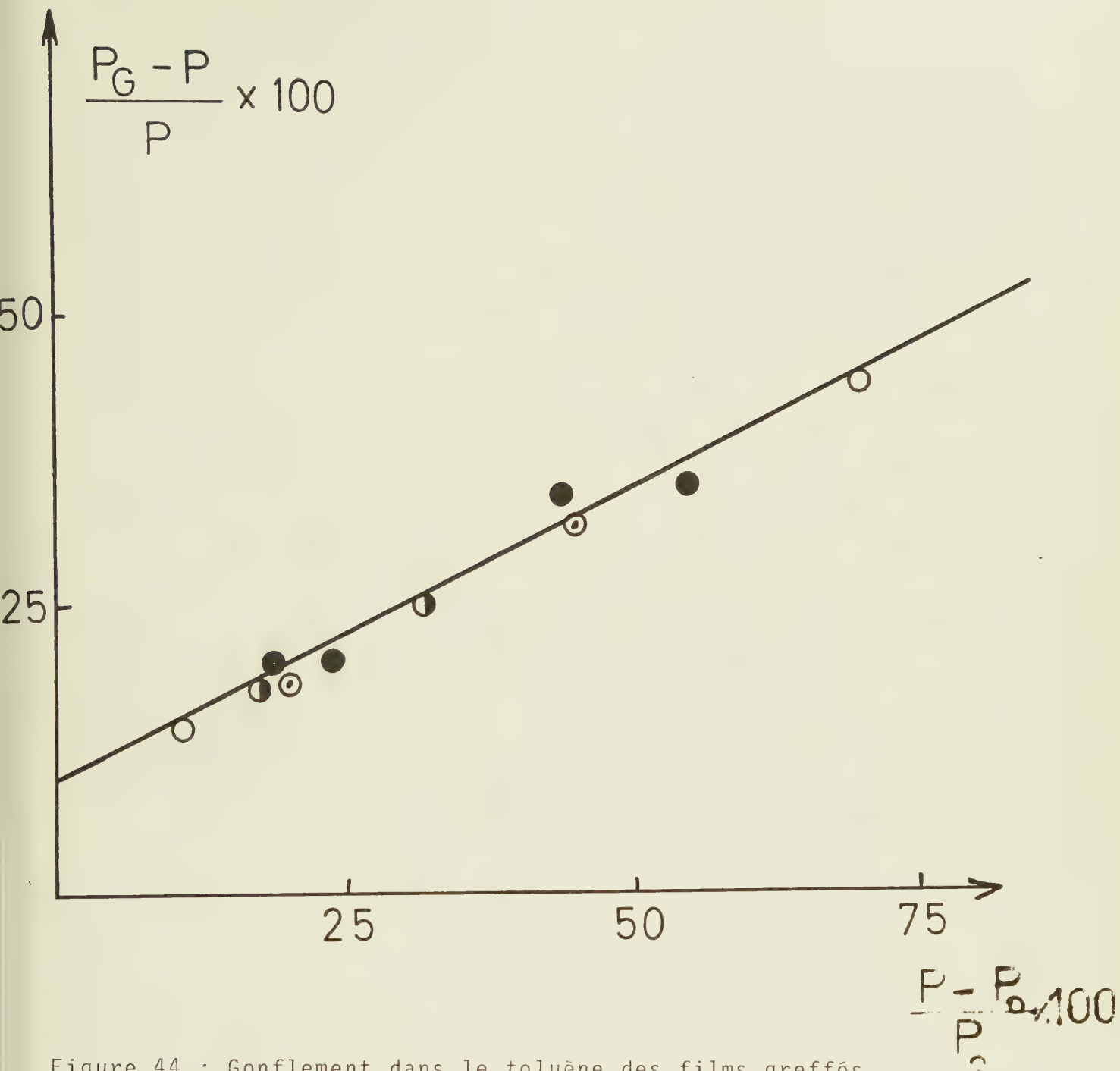


Figure 44 : Gonflement dans le toluène des films greffés
θ = 25°C.

○ 17 rad mn^{-1}
● 110 " "
⊙ 350 " "
◑ 870 " "

La figure 45 montre que la fraction de nitrocellulose greffée augmente linéairement avec la dose et ne dépend ni de la température ni du débit de dose. Ce résultat signifie en particulier que l'efficacité de l'extraction par le méthanol n'est pas influencée par la longeur des greffons. Comme dans le cas du greffage de l'acétate de vinyle, nous avons déterminé le rendement radiochimique de disparition de la nitrocellulose $G_{(-NC)}$ (voir paragraphe III.1.5.2.). Nous avons trouvé, ici, $G_{(-NC)} = 6,6$.

Rendement radicalaire G(R°) de la nitrocellulose

Nous avons admis que la radiolyse de la nitrocellulose donnait naissance à un seul macroradical. Cependant, que cette hypothèse soit vérifiée ou non le rendement radicalaire G(R°) de la nitrocellulose est le double de $G_{(-NC)}$ - $G(R^{\circ}) = 13,2$.

IV. 6.2.2. Extraction par le chloroforme

Le résidu de l'extraction par le chloroforme est composé du copolymère greffé et éventuellement de polystyrène homopolymère. Le chloroforme, étant solvant du polystyrène et non solvant de la nitrocellulose, on pouvait espérer séparer le polystyrène du copolymère par extraction sélective. Une telle extraction a été effectuée sur trois échantillons. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau XV.

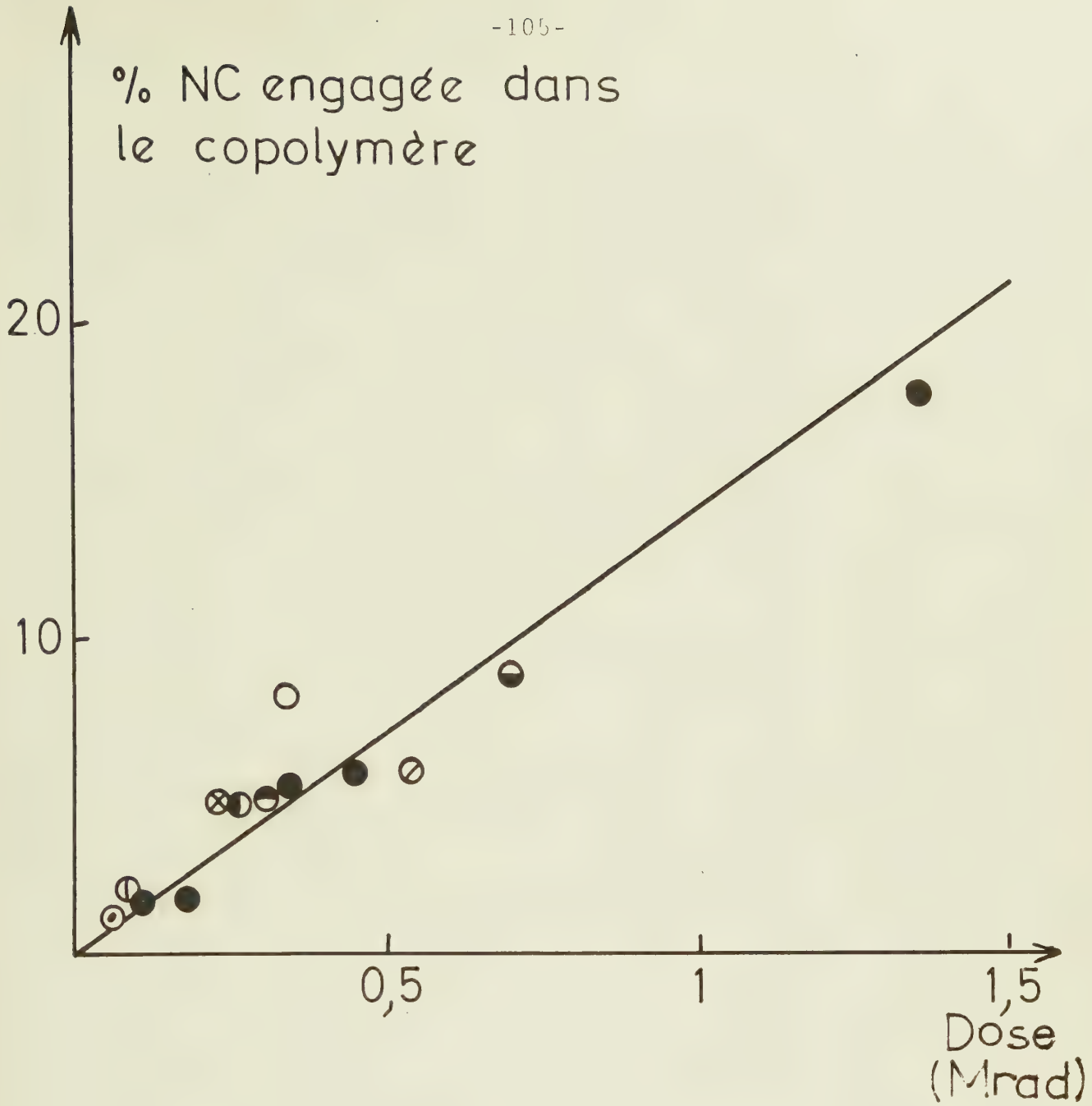


Figure 45 : Variation de la fraction de nitrocellulose engagée dans le copolymère en fonction de la dose.

- ⊙ 8 rad mn^{-1}
- ◑ 17 " "
- ● 110 " "
- ◒ 350 " "
- ◐ 870 " "
- ◒ 3500 " "
- ○ 1900 " "
- ⊘ 1900 0°C
- ⊗ 1900 40°C

Tableau XV

Extraction par le chloroforme des résidus de l'extraction par le méthanol. I = 110 rad mn^{-1} θ = 20°C.

Temps d'irradiation en heures	Taux de greffage %	Composition du produit global (calculée) % NC	% NC engagée dans copolymère	Composition du résidu de l'extraction % NC (IR)	Composition du résidu de l'extraction % NC (calculé)	Fraction soluble dans le chloroforme		Fraction non soluble dans le chloroforme	
						Fraction % (*)	Composition % NC (IR)	Fraction % (*)	Composition % NC (IR)
51,5	49,3	67	5,4	10	10,1	50	7	50	13
68,6	73	58	5,7	7	7,2	79	16	21	20
205,6	128	44	17,6	12	12,1	52	8	48	14

(*) Ces fractions sont rapportées à la masse de la prise d'essai.

Ces résultats montrent que le chloroforme ne permet pas d'extraire du polystyrène homopolymère. Les fractions solubles dans le chloroforme renferment des copolymères greffés comportant des chaînes longues de polystyrène.

IV. 6.2.3. Extraction par le toluène

Un traitement par le toluène a été effectué sur des films greffés réduits en poudre et qui n'avaient pas été soumis à l'extraction par le méthanol. On a utilisé trois films de taux de greffage différents, préparés à 20°C sous 95 rad mn^{-1}. Les résultats sont donnés dans le Tableau XVI.

Tableau XVI

Extraction par le toluène du produit global de la réaction.
I = 95 rad mn^{-1} θ = 20°C

Temps d'irradiation en heures	Taux de greffage % pondéral	Composition du produit global % NC (calculé)	Fraction soluble dans le toluène		Fraction non soluble dans le toluène	
			Fraction % (*)	Composition % NC (IR)	Fraction % (*)	Composition % NC (IR)
24,1	23,9	81	1,3	14,5	98,8	81,5
39,7	43,5	70	8,5	23,5	91,4	71
138,1	99,8	50	15,2	<5	84,8	58,5

(*) Ces fractions sont rapportées à la masse de la prise d'essai.

On voit que la fraction de polymères solubles dans le toluène ne représente qu'un faible pourcentage du produit global et qu'elle contient toujours de la nitrocellulose. On peut en conclure que la formation de polystyrène homopolymère est négligeable au sein du film, c'est-à-dire que toutes les chaînes sont amorcées par des macroradicaux de nitrocellulose. Ce résultat signifie soit que la radiolyse de la nitrocellulose

conduise à la formation de deux macroradicaux par coupure de chaîne, soit qu'il se forme deux macroradicaux suivant les réactions

$$P\,H \rightsquigarrow P^{\cdot} + H^{\cdot}$$

$$P\,H + H^{\cdot} \longrightarrow H_2 + P^{\cdot}$$

Il en résulte que le rendement effectif d'amorçage du greffage est $G_{(R^{\cdot})}$ et non $G_{(-NC)}$ tels qu'ils sont définis au paragraphe IV.6.2.1.

IV. 6.3. Détermination du rendement radiochimique d'amorçage de l'homopolymérisation.

Le rendement radiochimique de l'amorçage $G_{(R^{\cdot})}$ peut être calculé à partir du poids de polystyrène formé et de sa masse moléculaire moyenne en nombre. Pour cela, nous supposons que :

- le transfert de chaîne est négligeable ;
- la relation entre la masse moléculaire en nombre et la viscosité, tirée de la littérature peut être appliquée à nos échantillons ;
- la réaction de terminaison se fait par recombinaison.

Le rendement radiochimique d'amorçage $G_{(R^{\cdot})}$ est donné par :

$$G_{(R^{\cdot})} = 2 \times \frac{P \times N_A \times 100}{P_I \times M_n \times D \times 6{,}25\ 10^{13}}$$

où P est le poids de polymère P_I le poids du mélange initial.

La courbe 3 de la figure 40 (p. 97) montre que $G_{(R^{\cdot})}$ est indépendant du débit de dose et égal à 1,3. Cette valeur est près de deux fois plus élevée que le $G_{(R^{\cdot})}$ du styrène qui est voisin de 0,96 (72). Or, on sait qu'en présence de méthanol, le $G_{(R^{\cdot})}$ augmente rapidement par un effet de sensibilisation radiochimique (7). La valeur trouvée pour le mélange 95 %

styrène + 5 % méthanol est légèrement inférieure à la valeur donnée dans la littérature (72) $G_{(R^{\cdot})} = 2,1$.

IV. 7. ETUDE DES PROPRIETES DES COPOLYMERES GREFFES NITROCELLULOSE-POLYSTYRENE

Comme pour le système nitrocellulose-poly(acétate de vinyle), nous avons déterminé les solubilités et les températures de transition vitreuse des copolymères greffés nitrocellulose-polystyrène. L'étude a été effectuée sur des résidus de l'extraction par le méthanol. La composition des copolymères varie de 0 à 26 % de nitrocellulose ou 100 à 74 % de polystyrène.

IV. 7.1. Limites de solubilité des copolymères greffés

Les précipitants utilisés sont :

- l'hexane et l'éther, précipitants du polystyrène et de la nitrocellulose ;

- le méthanol, précipitant du polystyrène, solvant de la nitrocellulose.

Avec des précipitants de la nitrocellulose mais solvants du polystyrène, tels que le tetrachlorure de carbone le chloroforme et le chlorure de méthylène, nous n'avons pas observé de précipitation des copolymères greffés. Ceci doit être attribué au fait que les copolymères que nous avons obtenus sont riches en polystyrène.

Comme dans le cas des copolymères nitrocellulose-poly(acétate de vinyle), les valeurs des concentrations limites γ, correspondant à l'apparition du louche, ont été déterminées pour deux concentrations initiales du polymère dans l'acétate d'éthyle : 1 et 3 % (g pour 100 cm^3). Les résultats sont donnés dans le Tableau XVII.

Tableau XVII

Valeurs de γ de l'apparition d'un louche pour des copolymères greffés nitrocellulose-polystyrène (fractions) en solution dans l'acétate d'éthyle

Précipitant / Polymère	Hexane	Ether	Méthanol
Concentration initiale 3 %			
NC	0,474	0,792	
74 % PSt	0,471	0,792	0,145
81 % PSt	0,464	0,783	0,110
87 % PSt	0,459	0,766	0,100
PSt	0,444	0,762	0,074
Concentration initiale 1 %			
NC	0,500	0,820	
74 % PSt	0,496	0,810	0,155
81 % PSt	0,494	0,808	0,130
87 % PSt	0,490	0,803	0,110
PSt	0,487	0,802	0,10

On remarque que la solubilité des copolymères décroît régulièrement de la nitrocellulose au polystyrène.

IV. 7.2. Température de transition vitreuse des copolymères greffés

Les températures de transition vitreuse T_v des copolymères greffés sont données sur la figure 46. La température de transition vitreuse du polystyrène que nous avons déterminée (T_v = 95°C) est légèrement inférieure à celle communémment admise dans la littérature, que l'on donne égale à 100°C (73). La température de transition vitreuse des copolymères augmente avec la teneur en nitrocellulose.

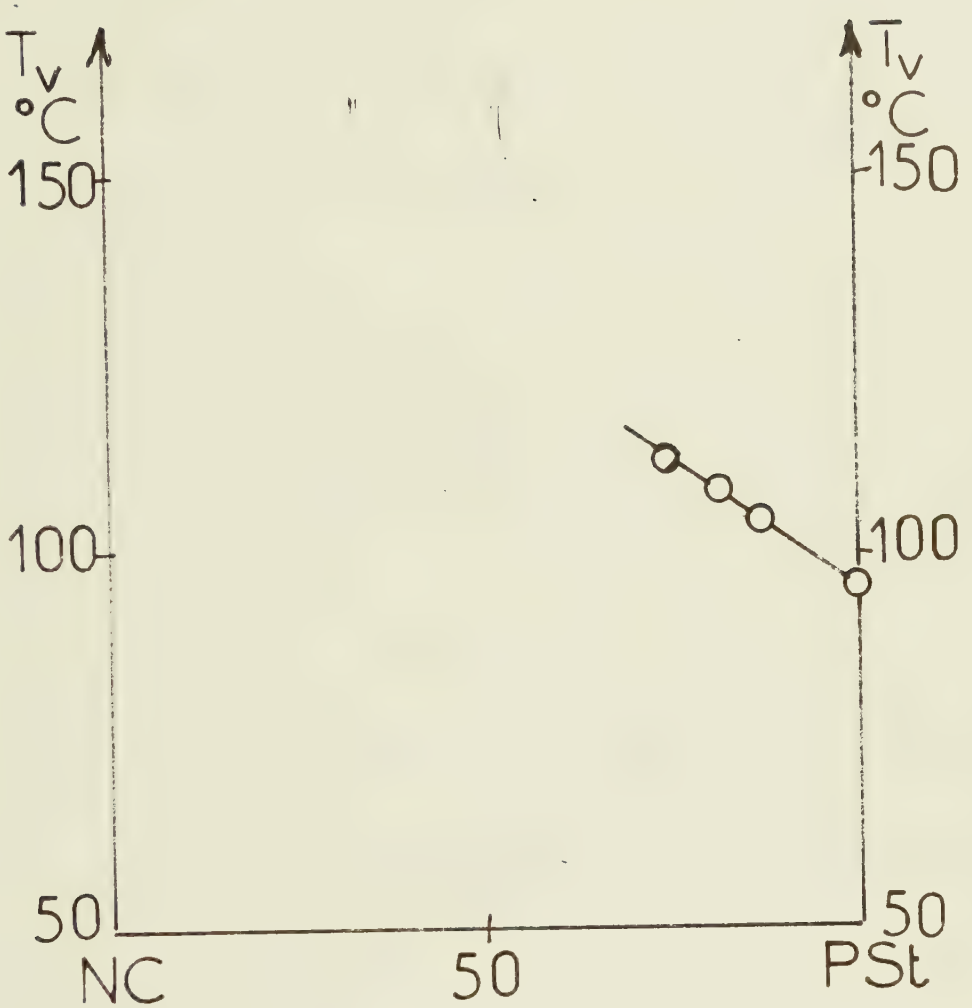


Figure 46 : Températures de transition vitreuse T_v des copolymères greffés nitrocellulose-polystyrène.

CHAPITRE V

DISCUSSION

Nous avons rassemblé, dans le Tableau XVIII, l'ensemble des résultats obtenus lors de l'étude cinétique du greffage de l'acétate de vinyle et du styrène sur la nitrocellulose.

Tableau XVIII

Comparaison des résultats cinétiques obtenus lors du greffage de l'acétate de vinyle et du styrène sur la nitrocellulose

	Système nitrocellulose-acétate de vinyle	Système nitrocellulose-styrène
Exposant α du débit de dose $v = k\ I^{\alpha}$	$\alpha = 0,90$ quelle que soit la concentration initiale en nitrocellulose des solutions	$\alpha = 0,60$ à 0°C $\alpha = 0,65$ à 20°C $\alpha = 0,72$ à 40°C $\alpha = 0,87$ à 60°C
Energie d'activation	$E^{\neq} = -1,2$ kcal mole^{-1} pour (NC) = 1,02 moles % $E^{\neq} = -2,3$ kcal mole^{-1} pour (NC) = 3,33 moles %	$E^{\neq} = 2,7$ kcal mole^{-1} sous 350 rad mn^{-1} $E^{\neq} = 3,5$ kcal mole^{-1} sous 1900 rad mn^{-1} $E^{\neq} = 4,2$ kcal mole^{-1} sous 3500 rad mn^{-1}

On peut constater que les cinétiques de greffage des deux monomères sont très différentes et que les relations

obtenues mettent en évidence la complexité de ces réactions. Dans ce qui suit, nous examinerons successivement les résultats de la polymérisation de l'acétate de vinyle en présence de nitrocellulose puis ceux du greffage du styrène ; nous discuterons, enfin, les propriétés des copolymères greffés.

V. 1. CINETIQUE DE POLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE EN PRESENCE DE NITROCELLULOSE

Rappelons que les résultats du fractionnement des produits de la réaction, (voir paragraphe III.1.5.1.) indiquent que les réactions de greffage et d'homopolymérisation de l'acétate de vinyle procèdent par le même mécanisme. C'est pourquoi nous ne considérons dans cette discussion que la polymérisation globale de l'acétate de vinyle en présence de nitrocellulose.

Les valeurs de l'exposant du débit de dose ($\alpha = 0,9$), les énergies d'activation négatives et les résultats de la polymérisation de l'acétate de vinyle en présence de nitrate d'isoamyle, montrent que la cinétique de cette réaction est dominée par le transfert désactivant. Notons que les équations présentées au paragraphe III.2.3. :

$$V = \frac{V_a \, k_p \, (M)}{(V_a \, k_t)^{1/2} + k_{tr}(S)} \qquad (1)$$

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_o} + \frac{C_s}{V_a} \frac{(S)}{(M)} \qquad (2)$$

supposent l'établissement de l'état stationnaire et ne peuvent être utilisées, ici, que pour nous permettre d'obtenir une estimation des constantes de la réaction.

La variation de l'inverse de la vitesse de polymérisation de l'acétate de vinyle en présence de nitrocellulose en fonction de $\frac{(S)}{(M)}$ (figure 47), peut être assimilée à une droite jusqu'à

Figure 47 : Variation de $\frac{1}{V}$ en fonction de $\frac{(S)}{(M)}$ système nitrocellulose-acétate de vinyle.

$\frac{(S)}{(M)} = 10,5 \times 10^{-3}$. Au-delà de cette valeur, $\frac{1}{V}$ augmente plus fortement. Cela indique que la vitesse d'amorçage ne peut être considérée comme constante que pour les faibles concentrations en nitrocellulose.

En admettant que la vitesse d'amorçage en présence de nitrocellulose (aux faibles concentrations) est identique à celle déterminée pour le système acétate de vinyle-nitrate d'isoamyle, nous pouvons estimer la constante de transfert dans le système acétate de vinyle-nitrocellulose à partir de la pente initiale de la variation de $\frac{1}{V}$ en fonction de $\frac{(S)}{(M)}$ (figure 47). On trouve ainsi $C_s = 2,9 \times 10^{-2}$.

Cette constante est 11,6 fois plus grande que la constante correspondante du nitrate d'isoamyle ou 5 fois plus grande, si l'on tient compte du degré de substitution de la nitrocellulose (D.S. = 2,29). Il est intéressant de noter que OKAMURA et coll. (74) ont montré que la constante de transfert de l'acétate de vinyle au polyoxyéthylène augmente avec le degré de polymérisation du polymère.

Lorsque les réactions de terminaisons bimoléculaires et par transfert dégradant coexistent, la vitesse de polymérisation est donnée par l'expression (1) ci-dessus. L'énergie d'activation globale est :

$$E^{\neq} = E_p^{\neq} - f(A\ E_t^{\neq}\ ,\ B\ E_{tr}^{\neq})$$

$E_p^{\neq}$, $E_t^{\neq}$ et $E_{tr}^{\neq}$ étant respectivement les énergies d'activation de propagation, de terminaison bimoléculaire et de terminaison par transfert dégradant ; A et B sont des coefficients qui tiennent compte de la contribution respective des deux types de réactions de terminaison. On voit, ainsi, que lorsque l'énergie d'activation $E_{tr}^{\neq}$ est élevée, l'énergie d'activation globale peut être négative. Il convient de noter que $E_t^{\neq}$ peut également avoir une valeur élevée dans le milieu réactionnel visqueux, constitué par la solution de nitrocellulose dans

l'acétate de vinyle (terminaison contrôlée par la diffusion des chaînes croissantes).

V. 2. CINETIQUE DE GREFFAGE DU STYRENE SUR LA NITROCELLULOSE

Nous avons vu au paragraphe IV.4.1. que toutes les courbes de greffage du styrène présentent une partie initiale linéaire. Or, les coefficients α du débit de dose sont supérieurs à 0,5 à toutes les températures. Il est donc vraisemblable qu'il ne s'agit pas de l'établissement d'un état stationnaire mais que les courbes linéaires résultent de phénomènes de compensation. Bien que le greffage sur un film de nitrocellulose plus épais n'ait mis en évidence les phénomènes de diffusion qu'aux débits de dose élevés (figures 37 et 38, p. 93 et 94), la comparaison du taux de gonflement à l'équilibre dans le mélange réactionnel et du taux de gonflement en fin de réaction des films greffés (figure 42, p. 100) indique que la consommation du styrène par la réaction est plus rapide que son renouvellement par diffusion. On peut donc penser que le ralentissement qui résulte du contrôle de la réaction par la vitesse de diffusion du monomère, est compensé par une autoaccélération causée par "l'effet de gel" dans le milieu réactionnel visqueux.

Nous avons montré que l'énergie d'activation de la réaction de greffage augmente avec le débit de dose et que le coefficient α du débit de dose croît avec la température. Ces effets complexes peuvent être expliqués par les considérations suivantes : lorsque le débit de dose augmente, l'influence de l'effet de diffusion du monomère devient plus importante. En effet, la vitesse de propagation de la réaction de greffage est :

$$v_p = k_p \, (PM_n^{\cdot}) \, (M)$$

Lorsque la vitesse de diffusion du monomère est inférieure à la vitesse de polymérisation, la concentration stationnaire du monomère dans le film de nitrocellulose décroît. Or, lorsque la température augmente, k_p augmente moins vite que la vitesse

de diffusion du monomère. Par conséquent, (M) tend vers la concentration à l'équilibre. Rappelons que nous avons trouvé que le taux de gonflement à l'équilibre de la nitrocellulose dans le mélange réactionnel est indépendant de la température de gonflement. Ainsi, lorsque la température augmente, la vitesse de propagation du greffage augmente non seulement parce que k_p est plus grand mais aussi parce que (M) augmente. Sous le plus faible débit de dose considéré (350 rad mn^{-1}), correspondant à la réaction de greffage la moins perturbée par la diffusion du mélange réactionnel, l'influence de l'augmentation de la concentration du monomère avec la température, sur la vitesse de greffage est faible. Aux débits de dose plus élevés, cette influence devient plus grande ; c'est ce phénomène qui explique l'augmentation de l'énergie d'activation avec le débit de dose.

V. 2.1. Evolution de la réaction de greffage aux conversions élevées

Nous avons vu ci-dessus (paragraphe IV.4.3.) que, pour les taux de greffage supérieurs à 15 %, les courbes de conversion pouvaient être classées en deux catégories :

courbes de greffage de type a

On observe l'auto-accélération de la réaction (importante pour 8 et 17 rad mn^{-1}, moins nette mais systématique pour les autres débits de dose) pour un taux de greffage compris entre 15 et 20 %. Ce phénomène apparaît lorsque les films renferment une quantité notable de branches de polystyrène et par conséquent gonflent d'avantage dans le mélange réactionnel (voir figure 42, p. 100). L'accélération observée doit donc, être attribuée à une augmentation de la concentration de monomère dans le milieu et par conséquent à une accélération de la réaction de propagation.

Rappelons que la troisième partie des courbes de greffage de type a, correspondant au ralentissement de la réaction, a été déterminée pour des débits de dose compris entre 70 et 1900 rad mn^{-1}. Elle apparaît pour un taux de greffage

d'autant plus faible que le débit de dose est plus élevé. La diminution de la vitesse de greffage peut être attribuée à :

- un contrôle de la réaction par la diffusion du monomère ;
- un effet de protection radiochimique dû au polystyrène greffé ;
- la formation sous rayonnement d'un inhibiteur de polymérisation.

Nous examinerons successivement ces différentes hypothèses.

Le contrôle de la réaction de greffage, effectuée en milieu hétérogène, par la diffusion du monomère est un phénomène bien connu (10, 11, 75, 76). Dans ces conditions, la vitesse de greffage diminue lorsque l'épaisseur du film augmente. Sous 95 rad mn^{-1} avec le film de 20 x 10^{-3}cm, le déroulement de la réaction de greffage est analogue à celui observé avec le film de 9 x 10^{-3}cm. Nous devons, donc, admettre que, dans le domaine de débits de dose considéré et pour les épaisseurs de films utilisées, le contrôle de la réaction de greffage par la diffusion du monomère ne peut expliquer la diminution de la vitesse.

L'effet de protection radiochimique que peuvent provoquer le styrène ou son polymère est dû à ce que leurs rendements radiochimiques sont faibles (0,69 et 1,5 - 3 respectivement, réf. 72 et 77). Or, si le ralentissement de la réaction doit être attribué à un effet de protection radiochimique par le polystyrène greffé, le nombre de macroradicaux de nitrocellulose amorçant le greffage doit diminuer au cours de la réaction. Nous avons vu (figure 45, p. 105) que la fraction de nitrocellulose greffée augmente linéairement avec la dose, même pour des doses supérieures à celle pour laquelle le ralentissement de la réaction de greffage apparaît. La diminution de la vitesse de greffage ne doit donc pas être attribuée à une diminution de la vitesse d'amorçage.

L'hypothèse de la formation sous rayonnement d'un inhibiteur de polymérisation peut paraître vraisemblable puisque le ralentissement de la réaction de greffage apparaît pour

une dose sensiblement constante (voir Tableau XIV, p. 91) égale à 0,31 ± 0,03 Mrad. TUDOS et coll. (78, 79) ont montré que la polymérisation du styrène était légèrement inhibée par des composés nitrés. Il est possible d'admettre que lorsque la concentration d'un composé, capable d'inhiber la polymérisation du styrène, est suffisamment importante, la polymérisation de ce monomère est ralentie. Toutefois, il est difficile de déterminer la nature de ce composé.

Enfin, nous pouvons également supposer que la diminution de la vitesse de greffage pourrait être attribuée à la disparition de l'effet de gel, c'est-à-dire à une augmentation de la vitesse de terminaison. En effet, le taux de gonflement dans le mélange réactionnel des films greffés augmente avec le taux de greffage, (voir figure 42, p. 100) et, de surcroît, le polystyrène absorbe préférentiellement le styrène dans les mélanges renfermant moins de 40 % de méthanol (71) ; il en résulte une mobilité accrue des chaînes croissantes ce qui facilite les réactions de terminaison. Le fait que le taux de greffage correspondant au début du ralentissement de la réaction de greffage diminue quand le débit de dose augmente, pourrait être relié à la diminution de la longueur des greffons quand le débit de dose croît. Le nombre de greffons amorcés par unité de temps augmente avec le débit de dose et la probabilité de rencontre de deux chaînes croissantes apparaît d'autant plus tôt.

En conclusion, le ralentissement de la réaction de greffage pour les courbes de greffage de type a peut être attribué soit à la formation sous rayonnement d'un inhibiteur de la polymérisation du styrène soit à la disparition de l'effet de gel. Compte tenu de nos résultats, il nous semble difficile de déterminer lequel de ces deux processus provoque la diminution de la vitesse de greffage.

courbes de greffage de type b

Rappelons que les courbes de greffage de type b ont été déterminées sous 3500 rad mn^{-1} avec le film de 9×10^{-3}cm et sous 1700 rad mn^{-1} pour le film de 20×10^{-3}cm.

L'allure de ces courbes s'explique aisément par le fait que, dans ces conditions expérimentales, la réaction de greffage est totalement contrôlée par la diffusion du monomère. Sur la figure 48, nous avons porté la variation du taux de gonflement en fin de réaction en fonction du taux de greffage pour des films greffés dans les conditions expérimentales définies ci-dessus. Nous avons également donné la variation du taux de gonflement à l'équilibre dans le mélange réactionnel de ces mêmes films en fonction du taux de greffage. Les courbes tracées en pointillé sur la figure 48 sont celles représentées sur la figure 42. On constate que le taux de gonflement à l'équilibre (figure 48, courbe 1) augmente avec le taux de greffage de la même manière que celui des films greffés sous des débits de dose différents. Par contre, le taux de gonflement en fin de réaction (figure 48, courbe 2) des films ayant des taux de greffage compris entre 15 et 20 % est plus faible que celui des films de même taux de greffage, obtenus dans des conditions expérimentales différentes. Cela signifie que pour les films greffés sous 1700 et 3500 rad mn^{-1} il se produit un appauvrissement important en monomère au cours de la réaction. Il s'agit donc du contrôle de la réaction de greffage par la diffusion du monomère déjà mis en évidence ci-dessus.

V. 2.2. Réactions thermiques

Nous avons montré qu'il existe une réaction amorcée thermiquement aussi bien pour le greffage de la nitrocellulose que pour l'homopolymérisation du styrène dans l'excès de mélange réactionnel (voir paragraphe IV.3.). Or, on sait que le styrène est un des rares monomères qui subit un amorçage purement thermique (80 à 82).

L'énergie d'activation globale de la polymérisation thermique du styrène, déterminée par MAYO (82) est $E^{\neq}_{Gl,T}$ = 21 kcal $mole^{-1}$ et celle de la réaction d'amorçage est $E^{\neq}_{a}$ = 28,9 kcal $mole^{-1}$.

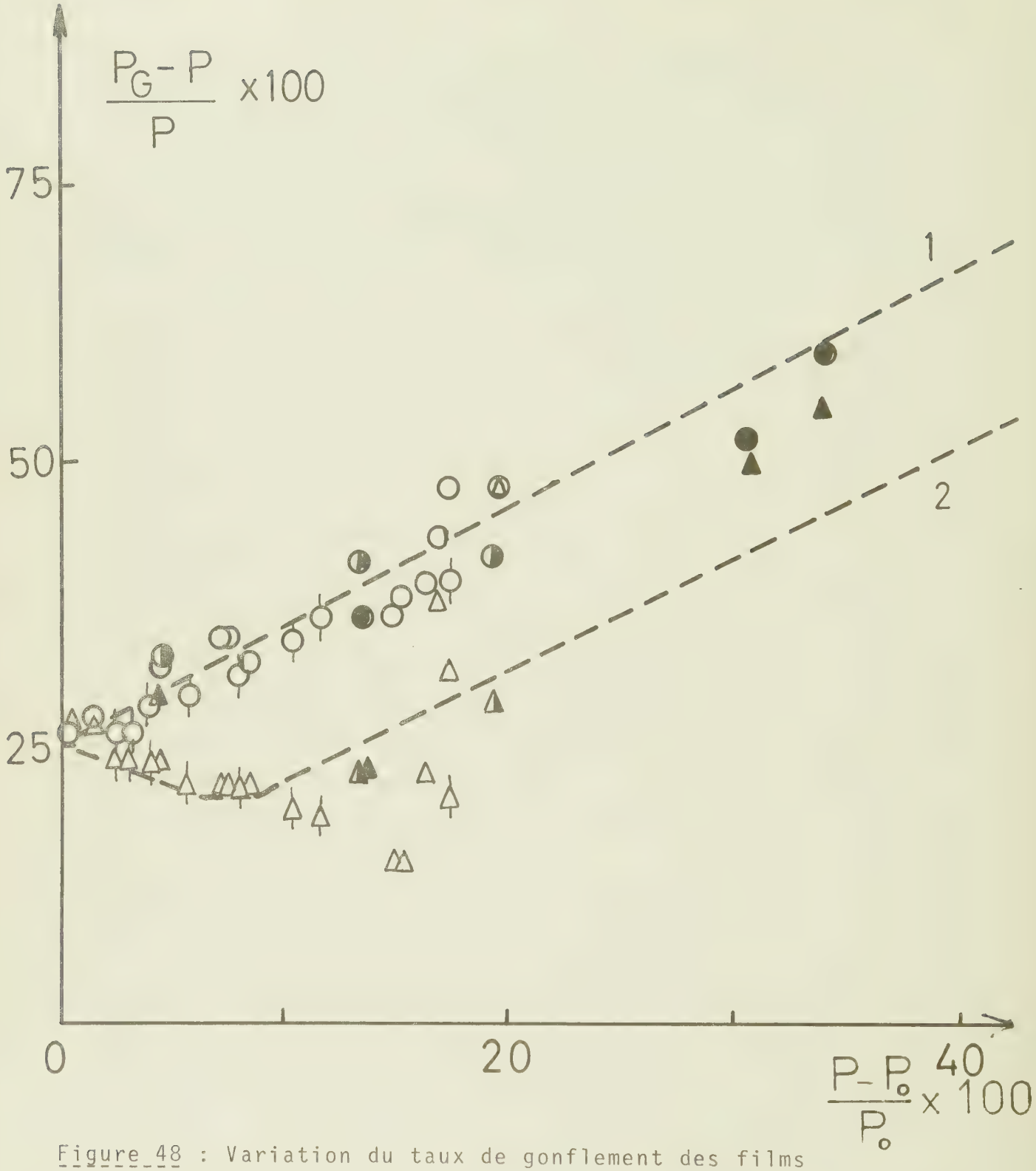


Figure 48 : Variation du taux de gonflement des films en fin d'irradiation et à l'équilibre dans le mélange réactionnel en fonction du taux de greffage.

△ ○ 3500 rad mn^{-1} ; 20°C ; 9×10^{-3} cm
◭ ◑ 3500 " " ; 0°C ; 9×10^{-3} cm
▲ ● 3500 " " ; 40°C ; 9×10^{-3} cm
△ ○ 1700 " " ; 20°C ; 20×10^{-3} cm

L'énergie d'activation globale $E^{\neq}_{GlT}$ est décomposable en :

$$E^{\neq}_{Gl,\,T} = E^{\neq}_{P} + \frac{E^{\neq}_{a}}{2} - \frac{E^{\neq}_{t}}{2}$$

Nous pouvons donc tirer la valeur de l'énergie d'activation de l'amorçage thermique de l'homopolymérisation, dans nos conditions expérimentales. Il vient :

$$E^{\neq}_{Gl,\,T} = \frac{E^{\neq}_{a}}{2} + E^{\neq}_{Gl,\,R}$$

$$E^{\neq}_{a} = 2(E^{\neq}_{Gl,\,T} - E^{\neq}_{Gl,R})$$

Nous avons déterminé $E^{\neq}_{Gl,T} = 19{,}1$ kcal mole^{-1} ; $E^{\neq}_{Gl,R} = 6{,}2$ kcal mole^{-1}. L'énergie d'activation de la réaction d'amorçage thermique est donc $E^{\neq}_{a} = 25{,}8$ kcal mole^{-1}. Cette valeur est en accord satisfaisant avec celle déterminée par MAYO ($E^{\neq}_{a} = 28{,}9$ kcal mole^{-1}) (82).

L'augmentation de poids de la nitrocellulose à la suite du gonflement sous vide, peut être :

- soit un véritable greffage, où la polymérisation du styrène est amorcée par des radicaux de la nitrocellulose ;
- soit une homopolymérisation du styrène au sein du film.

Nous avons effectué une séparation des produits de la réaction thermique, par extraction par le méthanol. Les résultats sont donnés dans le Tableau XIX.

Tableau XIX

Résultats de l'extraction par le méthanol d'un film greffé thermiquement. Temps de chauffage 24h. ; Température 60°C.

Augmentation de poids (%)	Composition % NC (calculée)	Fraction soluble dans le méthanol		Fraction non soluble dans le méthanol	
		Taux de fraction % (*)	Composition % NC (IR)	Taux de fraction % (*)	Composition % NC (IR)
24	80,6	80,1	95	19,9	14

(*) Ces fractions sont rapportées à la masse de la prise d'essai.

Nous constatons que la fraction soluble dans le méthanol contient un peu de polystyrène et que la fraction non soluble dans le méthanol contient, elle, une quantité appréciable de nitrocellulose. Etant donné le haut degré d'incompatibilité de la nitrocellulose et du polystyrène (36), ces résultats indiquent que l'augmentation de poids des films pendant la réaction thermique correspond à un véritable greffage.

Des études sur la décomposition thermique de la nitrocellulose (23) ont montré que le processus primaire est la rupture d'une liaison $-O-NO_2$; cette réaction donne naissance à une molécule d'oxyde nitrique et à un radical

$$C_2H_5\ ONO_2 \rightarrow C_2H_5O^{\cdot} + NO_2$$

Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer la formation d'aldéhydes :

- dismutation des radicaux

  $2\ C_2H_5O \rightarrow C_2H_5OH + CH_3CHO$

- le radical attaque une molécule nitrate et donne un radical nitrate

$$R\,CH_2O^{\cdot} + ROH_2ONO_2 \rightarrow R\,CH_2OH + R\,\dot{C}H\,ONO_2$$

ce radical nitrate donnant ensuite :

$$R\,\dot{C}H\,ONO_2 \rightarrow R\,CHO + NO_2$$

Les radicaux $C_2H_5O^{\cdot}$ ou $R\,\dot{C}HONO_2$ formés au cours de la décomposition thermique de la nitrocellulose peuvent amorcer le greffage du styrène.

Afin de comparer les vitesses de greffage et d'homopolymérisation, nous les avons exprimées en mole $\ell^{-1}sec^{-1}$. Pour les vitesses de greffage, nous avons considéré le volume du film gonflé à l'équilibre et admis que la variation de ce volume était négligeable au début de la réaction. Les valeurs sont données dans le Tableau XX.

Tableau XX

Comparaison des vitesses de greffage et d'homopolymérisation thermique

Température °C	Greffage		Homopolymérisation		$\frac{V_G}{V_H}$
	v_G % h^{-1}	$V_G \times 10^6$ mole $\ell^{-1}sec^{-1}$	v_H % h^{-1}	$V_H \times 10^7$ mole $\ell^{-1}sec^{-1}$	
25	0,12	3,54	0,003	0,691	51,2
40	0,30	8,85	0,015	3,45	25,7
60	0,98	28,9	0,094	21,6	13,4

Nous constatons que les vitesses de greffage sont plus grandes que les vitesses d'homopolymérisation et que le rapport $\frac{V_G}{V_H}$ diminue quand la température augmente. Si l'on tient compte du fait que la concentration du monomère dans le film est $(M)_{film}$ = 1,2 mole ℓ^{-1} et celle du monomère dans l'excès

de mélange réactionnel est $(M)_{exc}$ = 8,3 moles ℓ^{-1}. Le rapport des constantes de vitesses est encore plus grand que le rapport des vitesses. Ces résultats ont une manifestation de l'"effet de gel" au sein du film qui réduit la vitesse de terminaison et conduit donc à des chaînes cinétiques plus longues.

V. 2.3. Contribution de la réaction thermique à la réaction radiochimique

Quel que soit le mode d'amorçage radiochimique ou thermique, les radicaux formés assurent la propagation de la réaction. En admettant l'état stationnaire pour les radicaux, nous avons

$$v_{aT} + v_{aR} = k_t (M_n^{\cdot})^2 \qquad (1)$$

si les réactions de terminaison sont bimoléculaires et :

$$v_{aT} + v_{aR} = k_t (M_n^{\cdot}) \qquad (2)$$

si elles sont monomoléculaires par rapport aux chaînes croissantes.

v_{aT} est la vitesse d'amorçage thermique ;

v_{aR} celle de l'amorçage radiochimique ;

$(M_n^{\cdot})$ la concentration des chaînes croissantes.

La vitesse de polymérisation est :

$$v = k_p (M) (M_n^{\cdot}) \qquad (3)$$

soit en remplaçant $(M_n^{\cdot})$ par sa valeur tirée de (1)

$$v = k_p k_t^{-1/2} (M) (v_{aT} + v_{aR})^{1/2}$$

$$v = (k_p^2 k_t^{-1} (M)^2 v_{aT} + k_p^2 k_t^{-1} (M)^2 v_{aR})^{1/2}$$

$$v = (v_T^2 + v_R^2)^{1/2}$$

v_T étant la vitesse globale de la réaction thermique ;

v_R celle de la réaction radiochimique

Il vient : $$v_R = (v^2 - v_T^2)^{1/2} \qquad (4)$$

lorsque les réactions de terminaison sont bimoléculaires.

Si on remplace $(M_n^\cdot)$ dans l'expression (3) par sa valeur tirée de (2), il vient :

$$v = k_p (M) k_t^{-1} \quad (v_{aT} = v_{aR})$$

soit : $$v = v_T + v_R$$

ce qui donne :

$$v_R = v - v_T \qquad (5)$$

V.2.3.1. Cas du greffage

Dans la réaction de greffage du styrène sur la nitrocellulose, l'état stationnaire n'est pas établi, puisque l'ordre de la réaction par rapport à la vitesse d'amorçage est compris entre 0,5 et 1. Il n'est donc pas possible de déterminer exactement la vitesse radiochimique de greffage. Nous pouvons seulement dire que cette vitesse est comprise entre

$$v - v_T < v_R < (v^2 - v_T^2)^{1/2}$$

A 20°C, la vitesse de greffage thermique est égale à 0,1 $\%h^{-1}$. Cette valeur est déterminée sur le diagramme d'Arrhénius de la réaction de greffage thermique (figure 28, p. 80). Les vitesses de greffage sous 8 et 17 rad mn^{-1} sont respectivement 0,15 et 0,24 $\%h^{-1}$.

Il n'est donc pas possible de négliger la contribution de la réaction de greffage thermique pour ces deux débits de dose. Sous 70 rad mn^{-1}, la vitesse globale de greffage est 0,75 $\%h^{-1}$. Il est donc justifié de négliger la contribution de la réaction thermique pour ce débit de dose et pour

les débits de dose plus élevés. Il en est de même aux autres températures à l'exception de la réaction à 60°C sous 350 rad mn^{-1} où la vitesse de greffage globale est 2,7 $\%h^{-1}$ et la vitesse de greffage thermique 0,98 $\%h^{-1}$.

V. 2.3.2. Cas de l'homopolymérisation

Nous avons montré au paragraphe IV.5. que l'homopolymérisation radiochimique du styrène dans l'excès de mélange réactionnel obéit aux lois de la polymérisation radicalaire classique et que l'ordre de la réaction par rapport à la vitesse d'amorçage est 0,5. Nous avons calculé la vitesse d'homopolymérisation radiochimique à l'aide de l'expression (4) ci-dessus et trouvé qu'elle représentait toujours plus de 99 % de la valeur de la vitesse d'homopolymérisation globale.

V. 2.3.3. Comparaison des vitesses de greffage et d'homopolymérisation radiochimique

Nous avons, comme pour la réaction thermique, comparé les vitesses initiales de greffage et d'homopolymérisation radiochimique. Les résultats sont donnés dans le Tableau XXI.

Tableau XXI

Nous constatons que pour la réaction radiochimique comme pour la réaction thermique, les vitesses de greffage sont plus grandes que celles d'homopolymérisation. Ceci est lié à la viscosité du milieu réactionnel pour le greffage. Le rapport $\frac{V_G}{V_H}$, est plus petit dans le cas de la réaction radiochimique que celui de la réaction thermique. Ceci confirme que le greffage thermique est amorcé par des radicaux provenant de la décomposition thermique de la nitrocellulose.

Tableau XXI

Comparaison des vitesses de greffage et d'homopolymérisation radiochimique

Débit de dose rad mn^{-1}		Greffage		Homopolymérisation		$\frac{V_G}{V_H}$
		v_G % h^{-1}	$V_G \times 10^5$ mole $\ell^{-1} sec^{-1}$	v_H % h^{-1}	$V_H \times 10^5$ mole $\ell^{-1} sec^{-1}$	
20° C	8	0,15	0,44	0,052	0,18	3,7
	17	0,24	0,71	0,08	0,18	3,9
	70	0,75	2,21	0,16	0,37	5,8
	95	0,80	2,36	0,18	0,41	5,8
	110	1,1	3,25	0,23	0,46	7,1
	350	1,7	5,02	0,33	0,76	6,6
	870	2,8	8,26	0,55	1,27	6,5
	1700	5,4	15,93	0,68	1,57	10,1
	1900	5,5	16,23	0,85	1,96	8,3
	3500	8,5	25,08	1,1	2,53	9,9
0° C	350	1,5	4,43	0,15	0,35	12,6
	1900	3,5	10,03	0,35	0,81	12,7
	3500	4,2	12,39	0,45	1,04	11,9
40° C	350	2,8	8,26	0,64	1,47	5,6
	1900	7	20,65	1,55	3,57	5,8
	3500	14	41,30	1,95	4,49	9,2
60° C	350	2,8	8,26	1,25	2,88	2,9
	1900	12	35,40	2,9	6,68	5,3

V. 3. PROPRIETES DES COPOLYMERES GREFFES

V. 3.1. Solubilité des copolymères

Les interactions des solvants avec les copolymères greffés sont des phénomènes complexes, dépendant de la composition et de la structure de ces copolymères. De nombreuses études ont montré que le comportement en solution de copolymères greffés ne sont pas des fonctions simples des solubilités correspondantes des homopolymères.

DANON et coll (84) ont considéré le problème de la solubilité des copolymères greffés du point de vue du paramètre de solubilité δ. D'après ces auteurs, on peut considérer deux cas limites suivant que les homopolymères constitutifs sont ou non compatibles. Dans le premier cas, la solution des copolymères peut être assimilée à la solution d'un mélange de deux polymères. Le coefficient de solubilité du copolymère greffé δ_g, est la moyenne arithmétique des coefficients de solubilité des deux homopolymères 1 et 2

$$\delta_g = (1-\tau)\ \delta_1 + \tau\delta_2$$

τ étant le taux de greffage défini par

$$\tau = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

V_1 et V_2 étant les volumes occupés par les deux composants du copolymère.

L'équation ci-dessus est analogue à l'expression trouvée par SCOTT et MAGAT (85) pour un mélange de solvants.

Dans le deuxième cas limite, (polymères non compatibles), il peut arriver que les copolymères greffés ne soient solubles dans aucun solvant. L'insolubilité complète apparaît lorsque :

$$p = \delta_1 - \delta_2 > 2{,}28.$$

Si la différence p des paramètres de solubilité des deux homopolymères est petite, la solubilité des copolymères greffés peut être traitée comme si les homopolymères

étaient compatibles. Nous donnons dans le Tableau XXII, les valeurs des paramètres de solubilité δ des homopolymères et des solvants que nous avons étudiés.

Tableau XXII

Paramètres de solubilité δ des composés utilisés

Composé	δ $(cal/cm^3)^{1/2}$	Référence
Hexane	7,3	86
Ether éthylique	7,4	86
Tetrachlorure de carbone	8,6	86
Acétate d'éthyle	9,1	86
Chloroforme	9,3	86
Chlorure de méthylène	9,7	86
Méthanol	14,5	86
Polystyrène	8,5 - 10,3	86
Poly(acétate de vinyle)	8,8 - 11,05	86
Nitrocellulose	10,6 - 11,5	87

La nitrocellulose et le poly(acétate de vinyle) sont compatibles tandis que la nitrocellulose et le polystyrène sont incompatibles (36). Toutefois, si l'on considère la valeur moyenne des paramètres de solubilité de ces deux derniers polymères, la différence p est suffisamment faible pour que le comportement de ces copolymères se rapproche de celui d'un copolymère dont les homopolymères constitutifs sont compatibles.

A partir des valeurs des γ de précipitation que nous avons déterminées, nous avons calculé les valeurs de δ_{SP}

des différents mélanges au point de précipitation à l'aide de l'équation suivante :

$$\delta_{SP} = \gamma\, \delta_{précipitant} + (1 - \gamma)\delta_{solvant}$$

en utilisant les valeurs des δ du Tableau XXII.

Au point de précipitation, la concentration du polymère dans le mélange solvant-précipitant est différente de la concentration initiale. Nous avons calculé, les valeurs de la concentration effective C_{eff} au moment de la précipitation en utilisant la formule :

$$C_{eff} = C_i \frac{V_S}{V_S + V_P}$$

où C_i est la concentration initiale du polymère dans le solvant, V_S et V_P, les volumes du solvant et du précipitant au moment de l'apparition du louche. Nous pouvons, alors, atteindre la valeur de δ_{SP} corrigée pour une concentration effective de 1 %. Notons que, pour les copolymères nitrocellulose-poly-(acétate de vinyle), lorsque le précipitant est le chlorure de méthylène, nous n'avons pu déterminer δ_{SP} corrigé puisque pour une concentration initiale des polymères dans l'acétate d'éthyle de 1 %, nous n'avons pas obtenu de précipitation.

La figure 49 représente la variation de δ_{SP} corrigé en fonction de la composition des copolymères. Nous voyons que, pour les copolymères nitrocellulose-poly(acétate de vinyle) avec l'hexane et l'éther et pour les copolymères nitrocellulose-polystyrène avec le méthanol, la solubilité est supérieure à celles des homopolymères. Par contre, pour les autres systèmes précipitants-copolymères considérés, la solubilité des copolymères est identique à celle des homopolymères. Notons que, dans le domaine de compositions relativement restreint que nous avons exploré pour chacun des deux systèmes de copolymères, la solubilité est surtout déterminée par celle de l'homopolymère présent dans la plus grande proportion.

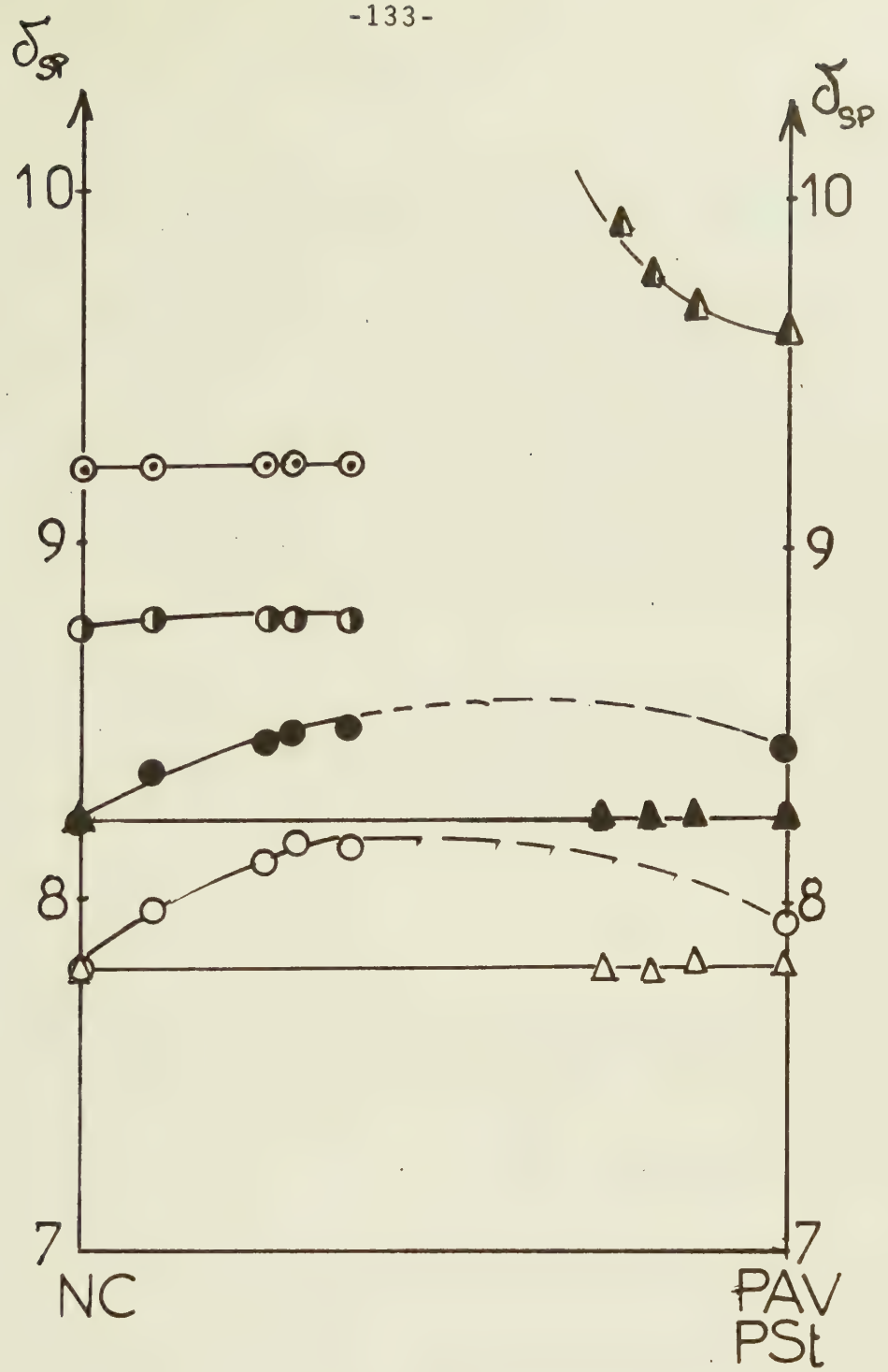


Figure 49 : Variation de δ_{SP} corrigé pour une concentration effective de 1 % en fonction de la composition des copolymères.

▲ ● Hexane
△ ○ Ether
◑ Tetrachlorure de carbone
⊙ Chloroforme
◭ Méthanol
△ Copolymère nitrocellulose-poly(acétate de vinyle)
○ " " polystyrène

V. 3.2. Transition vitreuse des copolymères

La température de transition vitreuse T_v d'un polymère est généralement liée aux mouvements des segments de la chaîne macromoléculaire. T_v est affectée par la taille et la polarité des groupements latéraux ainsi que par la mobilité de la chaîne. Tous les facteurs perturbant la pelote du polymère tronc entraîneront une diminution de la température de transition vitreuse, et, ceux renforçant les interactions entre les chaînons conduiront à une augmentation de T_v. Ces principes généraux sont également applicables aux copolymères greffés.

Diverses formules ont été proposées pour relier la température de transition vitreuse d'un copolymère à sa composition. La plus répandue est celle proposée par GORDON et TAYLOR (88) et par WOOD (89) :

$$T_v = -\frac{1}{K}(T_v - T_{v1})\ \frac{C_1}{C_2} + T_{v2} \qquad (1)$$

où C_1 et C_2 sont les concentrations respectives en séquences 1 et 2 (exprimées en poids) T_{v1} et T_{v2}, les températures de transition vitreuse des homopolymères constitutifs 1 et 2 et K une constante égale à $\frac{\Delta\beta_2}{\Delta\beta_1}$

$\Delta\beta$ est la variation du coefficient d'expansion spécifique $\frac{dV}{dT}$ lorsque l'on passe de l'état vitreux à l'état de haute élasticité.

La forme de l'équation proposée par ces auteurs permet d'obtenir une représentation graphique linéaire de la variation de la température de transition vitreuse en fonction de X

$$X = (T_v - T_{v1})\ \frac{C_1}{C_2}$$

Dans cette représentation, l'indice 1 sera affecté au poly(acétate de vinyle) ou au polystyrène, et l'indice 2 à la nitrocellulose.

La figure 50 représente cette variation pour les deux types de copolymères greffés. On remarque que T_v varie linéairement avec X et que les deux droites ainsi déterminnées s'extrapolent sensiblement à la même température, de l'ordre de 150°C. Notons que cette température correspond au début de la décomposition de la nitrocellulose. Les pentes des droites de la figure 50 sont respectivement :

$$K_1 = \frac{\Delta\beta_{NC}}{\Delta\beta_{PAV}} = 0,21 \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{\Delta\beta_{NC}}{\Delta\beta_{PSt}} = 1,32$$

En faisant le rapport $\frac{K_1}{K_2}$, il vient :

$$\frac{\Delta\beta_{PSt}}{\Delta\beta_{PAV}} = 0,16.$$

Si l'on prend pour $\Delta\beta_{PSt}$ et $\Delta\beta_{PAV}$, les valeurs données par WOOD (89), nous trouvons :

$$\frac{\Delta\beta_{PSt}}{\Delta\beta_{PAV}} = 0,77$$

La valeur que nous avons trouvée est donc environ 5 fois trop petite par rapport aux valeurs données par WOOD. Cette différence provient peut-être d'un effet lié à la longueur des greffons ; les greffons de polystyrène étant plus longs que ceux de poly(acétate de vinyle) puisque, dans ce dernier système il existe un transfert de chaîne important.

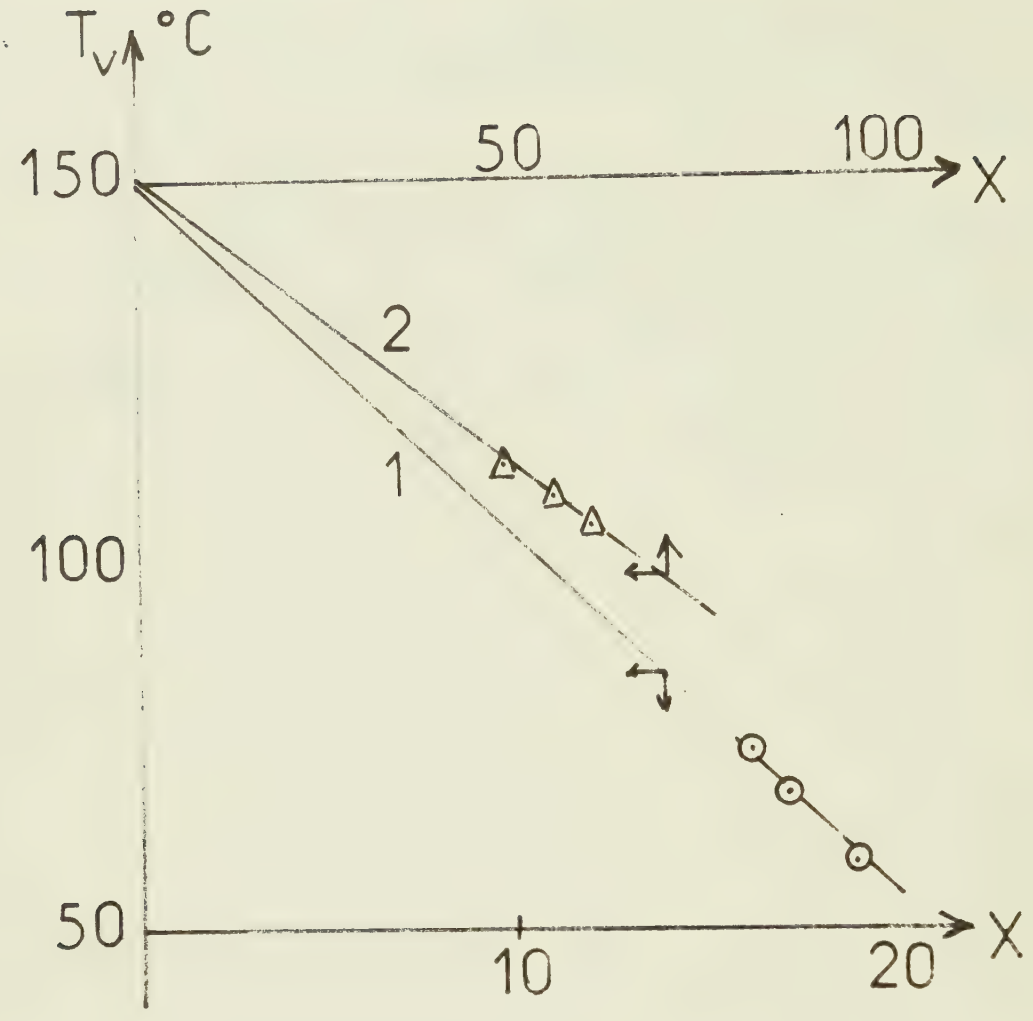


Figure 50 : Variation de la température de transition vitreuse T_v des copolymères en fonction de $X = (T_v - T_{v1}) \frac{C_1}{C_2}$

1 : Copolymères nitrocellulose-poly(acétate de vinyle)
2 : " " polystyrène

CONCLUSION

L'étude du greffage radiochimique direct de l'acétate de vinyle et du styrène sur la nitrocellulose a montré que les réactions de greffage de ces deux monomères procédaient par des mécanismes différents.

Le greffage de l'acétate de vinyle, effectué en phase homogène, est déterminé par les réactions de transfert dégradant de la chaîne croissante vers la nitrocellulose, le radical formé au cours de cette réaction étant moins réactif que le radical poly(acétate de vinyle).

L'étude de la polymérisation de l'acétate de vinyle en présence de nitrate d'isoamyle, molécule modèle de la nitrocellulose a permis d'évaluer la constante de transfert dans le cas de la nitrocellulose. Compte tenu du degré de substitution de ce polymère, la constante de transfert est 5 fois plus élevée dans le cas de la nitrocellulose que dans celui du nitrate d'isoamyle. Cela indique que les effets liés au processus de transfert dégradant doivent être non seulement attribués aux groupements nitrates mais également au fait que ces groupements sont fixés sur une chaîne macromoléculaire.

Le greffage du styrène a été effectué en phase hétérogène. La diffusion du monomère pur étant très lente, nous avons été amené à utiliser comme mélange réactionnel, un mélange styrène-méthanol, le méthanol, étant un solvant de la nitrocellulose facilite la diffusion du monomère dans le film. Cela donne lieu également à une plastification de ce polymère,

ce qui explique que le processus de diffusion peut être considéré comme fickien.

La cinétique de greffage radiochimique du styrène est fortement influencée par la diffusion du monomère ce qui explique l'augmentation de l'exposant du débit de dose avec la température et celle de l'énergie d'activation avec le débit de dose.

Nous avons montré l'existence d'un greffage du styrène en absence d'irradiation, amorcé par des macroradicaux de nitrocellulose, formés au cours de la décomposition thermique de ce polymère

Nous avons examiné les propriétés en solution des copolymères greffés fractionnés. Ces propriétés dépendent fortement de celles de l'homopolymère présent dans la plus forte proportion. Les résultats s'inscrivent dans la ligne générale des solutions de copolymères greffés.

Les lois de variations des températures de transition vitreuse avec la composition des copolymères greffés ont été également déterminées et correspondent à la loi de GORDON et TAYLOR.

BIBLIOGRAPHIE

1. R.J. CERESA, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience, New-York, 1965, 2, 485

2. H.A.J. BATTAERD et G.W. TREGAR, Graft Copolymers, Interscience, New-York, 1967

3. A. CHAPIRO, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience, New-York, 1962, p. 589

4. J. SEBBAN-DANON, J. Chim. Phys., 1961, 58, 246 et 263

5. M.H. MAC KAY et H.W. MELVILLE, Trans. Farad. Soc., 1949, 45, 323

6. E.R. ROBERTSON, Trans. Farad. Soc., 1959, 52, 426

7. A. CHAPIRO, J. Chim. Phys., 1950, 47, 747

8. W.I. BENGOUGH et H.W. MELVILLE, Proc. Roy. Soc. (London), 1955, A 230, 429

9. A. CHAPIRO, E. GOETHALS et A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, J. Chim. Phys., 1960, 57, 787

10. A. CHAPIRO, J. Polym. Sci., 1959, 34, 481

11. A. CHAPIRO et A. MATSUMOTO, J. Polym. Sci., 1962, 57, 743

12. G. ODIAN et R.L. KRUSE, J. Polym. Sci., 1969, C 22, 691

13. G. ODIAN, A. ROSSI et E.N. TRACHTENBERG, J. Polym. Sci., 1960, 42, 575

14. G. ODIAN, M. SOBEL, A. ROSSI et R. KLEIN, J. Polym. Sci., 1961, 55, 663

15. G. ODIAN, T. ACKER et M. SOBEL, J. Appl. Polym. Sci., 1963, 7, 245

16. G. ODIAN, T. ACKER, M. SOBEL, A. ROSSI et R. KLEIN J. Polym. Sci., 1963, A 1, 639

17. I.S. OKAMURA, Large Rad. Sources in Ind. Processes, Varsovie, 1959, 1, 459

18. A. CHAPIRO et P. SEIDLER, Europ. Polym. J., 1964, 1, 189

19. A. CHAPIRO et A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, J. Chim. Phys., 1963, 60, 1029

20. G. SMETS et M. CLAESEN, J. Polym. Sci., 1952, 8, 289

21. R.A. HAYES, J. Polym. Sci., 1953, 11, 531

22. A.J. RESTAINO et W.N. REED, J. Polym. Sci., 1959, 36, 499

23. S. OKAMURA, K. HAYASHI et Y. KITANISHI, Isotopes Radiations, Tokyo, 1960, 3, 398, d'après G. HAM, Copolymerisation, Interscience, New-York, 1964, p. 381

24. J. CRANK et G.S. PARK, Diffusion in Polymers, Academic Press, London, 1968, pp. 16 et 141

25. A. CHARLESBY, Brevet Anglais n° 761 501, 1956, to United Kingdom Atomic Energy Authority.

26. B.B. THOMAS et W.J. ALEXANDER, J. Polym. Sci., 1955, 15, 361

27. B.B. THOMAS et W.J. ALEXANDER, J. Polym. Sci., 1957, 25, 285

28. P.I. ZUBOV, A.M. SMINORVA, E.I. BRODOVA, T.V. RAIKOVA, et N.M. BLOKHINA, Vysokomol. Soyed., 1968, A 10, 2629

29. P. CHARSLEY, R.R. LOWMAN, N.G. PERKINS et S.H. PINNER, Brevet Anglais n° 1 225 626, 1971, to Bakelite Xylonite Limited.

30. J.L. HAYBITTLE, R.D. SAUNDERS et A.J. SWALLOW, J. Chem. Phys., 1956, 25, 1213

31. A. CHAPIRO et G. PALMA, J. Appl. Polym. Sci., 1966, 10, 1955

32. L.J. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules Methuen, Londres, 1958

33. J.T. CLARCKE, R.O. HOWARD et W.H. STOCKMAYER, Makromol. Chem., 1961, 44/46, 427

34. C.E.H. BAWN, R.F.J. FREEMAN et A.R. KAMALLIBIN, Trans. Farad. Soc., 1950, 46, 1107

35. G.N. BRUXELLES et V.R. GRASSIE, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience, New-York, 1965, 3, 318

36. A. DOBRY et F. BOYER-KAWENOKI, J. Polym. Sci., 1947, 2, 90

37. S. ICHIHARA et Y. INOYE, Chem. of High Polym. Japan, 1969, 26, 193

38. G.M. BURNETT, M. GEORGE et H.W. MELVILLE, J. Polym. Sci., 1955, 16, 31

39. G. DIXON-LEWIS, Proc. Roy. Soc. (London), 1949, A 198, 510

40. G.V. SCHULZ et L. ROBERTS-NOWAKOWSKA, Makromol. Chem., 1964, 80, 36

41. S.R. PALIT et S.K. DASS, Proc. Roy. Soc. (London), 1954, A 226, 82

42. R.N. CHADRA et G.S. MISRA, Trans. Farad. Soc., 1958, 54, 1227

43. L.H. PEEBLES, J.T. CLARCKE et W.H. STOCKMAYER, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 4780

44. J.T. CLARCKE, Kunstoffe Plastics, 1956, 3, 151

45. O.L. WHEELER, E. LAVIN et R.N. CROZIER, J. Polym. Sci., 1952, 9, 157

46. F.R. MAYO, J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 2324

47. R.D. SPENCER, M.B. FULTON et B.H. BEGGS, Abstracts of 137th ACS Meeting in Cleveland 1960, d'après Polymer Handbook, 3e Edition, Interscience, 1967

48. P.W. ALLEN, F.M. MERRETT et J. SCANLAN, Trans. Farad. Soc., 1955, 51, 95

49. M. K. LINDEMAN, Kinetics and Mechanisms of Polymeirzation Series, Vinyl Polymerization, M. Dekker, New-York, vol. 1, part 1, p. 217

50. J.L. KICE, J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 6274

51. J.L. KICE, J. Polym. Sci., 1956, 19, 123

52. P.D. BARTLETT et H. KWART, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1051

53. P.D. BARTLETT et H. KWART, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3969

54. G.M. BURNETT et L.D. LOAN, Trans. Farad. Soc., 1955, 51, 214, 219 et 226

55. A. D. JENKINS, Trans. Farad. Soc., 1958, 54, 1885

56. C.H. BAMFORD, W.G. BARB, A.D. JENKINS et P.F. ONYON, The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanism. Butterworths, 1958, Chapitre

57. J.C. BEVINGTON, Radical Polymerization, Academic Press, 1961, Chap. 7

58. F. WILLIAMS, K. HAYASHI, K. VENO et S. OKAMURA, Trans. Farad. Soc., 1967, 63, 1501

59. J. BRANDRUP et E.H. IMMERGUT, Polymer Handbook, 3e Edition, Interscience 1967, p.III.72 et IV.193

60. Laboratoire Central des Poudres, Note technique n° 647, 1963

61. F.A. LONG et L.J. THOMSON, J. Polym. Sci., 1955, 15, 413

62. S. PRAGER et F.A. LONG, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 509

63. P. MEARES, J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 3415

64. A.M. THOMAS, J. Appl. Chem. London, 1951, 1, 141

65. A. DAVENAS, Thèse, Orsay 1971

66. NGUYEN THI TUYET HAO, Thèse, Paris 1974

67. C. WALLING, Free Radicals in Solutions, J. Wiley, New-York, 1957, p. 95

68. M.S. MATHESON, E.E. AVER, E.B. BEVILACQUA et H.J. HART, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1700

69. G.M. BURNETT, Trans. Farad. Soc., 1950, 46, 772

70. G. HENRICI OLIVE et S. OLIVE, Makromol. Chem., 1960, 37, 71

71. A. CHAPIRO, Ch. COUSIN, Y. LANDER et M. MAGAT, Rec Trav. Chim. des Pays Bas, 1949, 68, 1037

72. A. CHAPIRO, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience, New-York, 1962, pp. 174 et 288

73. J. BRANDRUP et E.H. IMMERGUT, Polymer Handbook, 3e Edition, Interscience, 1967, p.III.70

74. S. OKAMURA, K. KATAGIRI et T. MOTOYOMA, J. Polym. Sci., 1960, 43, 509

75. D.S. BALLANTINE, A. GLINES, D.J. METZ, J. BEHR, R.B. MESROBIAN et A.J. RESTAINO, J. Polym. Sci., 1956, 19, 219

76. W.K.W. CHEN, R.B. MESROBIAN, D.S. BALLANTINE, D.J. METZ et A. GLINES, J. Polym. Sci., 1957, 23, 903

77. A. CHAPIRO, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience, New-York, 1962, p. 606

78. F. TUDOS, J. KENDE et M. AZORI, J. Polym. Sci., 1961, 53, 17

79. F. TUDOS, J. KENDE et M. AZORI, J. Polym. Sci., 1963, A1, 1369

80. R.N. HAWARD, Trans. Farad. Soc., 1950, 46, 204

81. F.R. MAYO, J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 6133

82. F.R. MAYO, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 1289

83. F.D. MILES, Cellulose Nitrate, Oliver and boyd 1955, p. 263

84. J. DANON, M. BODARD, M. LAUTOUT, M. MAGAT, M. MICHEL, M. RIOU et C. WIPPLER, J. Polym. Sci., 1959, 34, 517

85. R.L. SCOTT et M. MAGAT, J. Chem. Phys., 1945, 13, 172

86. J. BRANDRUP et E.H. IMMERGUT, Polymer Handbook, 1967 3e Edition, Interscience, New-York, p. IV.347, 366 et 367

87. Service des Poudres, Note technique, "Nitrocelluloses Industrielles".

88. M. GORDON et J.S. TAYLOR, J. Appl. Chem., 1952, 2, 493

89. L.A. WOOD, J. Polym. Sci., 1958, 28, 319